

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Aimé ARSAC

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. S. C. I. L.

1^{re} THÈSE — Condensations des hydrocarbures benzéniques sur les
ortho-allylcyclanones.
Synthèses d'hydrocarbures à noyaux complexes.

2^e THÈSE — Propositions données par la Faculté.

soutenues le 23 Juin 1953, devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTE	Président
R. PARIS	} Membres du Jury
J. COLONGE	

190

N° d'ordre : 68

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Aimé ARSAC

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

---:---

Première thèse

CONDENSATIONS DES HYDROCARBURES BENZENIQUES SUR

LES ORTHO-ALLYLCYCLANONES

SYNTHESES D'HYDROCARBURES A NOYAUX COMPLEXES

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 23 Juin 1953 devant la Commission d'examen :

MM. M.PRETTRE

Président

R.PARIS

J.COLONGE

)
)
)

Membres du Jury



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT
DULAC
VANÉY

MM. MEUNIER L.
SIRE
FROMAGEOT

MM. LOCQUIN
De LARAMBERGUE

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie
DOUIN, Botanique
DEJARDIN, Physique gén.
SOLLAUD, Zoologie
THIBAUD, Physique atom.
EYRAUD, Calcul diff. & int.
THORAL, Géologie
DOEUVRE, Chimie organique
CORDIER, Physiologie

MM. PRETTRE, Chimie industrielle
KUHNER, Botanique
COURTY, Chimie-Physique
MALECOT, Mécanique rat.
PARIS, Chimie minérale
AUMERAS, Chimie
BERNARD, Physique
VIRET, Géologie
COLONGE, Chimie

Maîtres de Conférences

MM. MEUNIER P., Chim. biol.
JANIN, Physique
MOUSSA, Physique
NIGON, Zoologie
CUEILLERON, Chimie

Mme CHAIX, Chim. physiologique
MM. MENTZER, Chim. biologique
WAUTIER, Zoologie
BRACONNIER, Mathématiques

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astron. & Phys. sup.
PIERRON, Chimie
GARRIGUES, Botanique
Mme FIASSEON, Zoologie
MM. GAUTHIER H., Géologie
MESNARD, Physique
PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. GAUTHIER J., Chimie
STRIFFLING, Météorologie
PELLETIER, Géologie
MAZENOT, Géologie
MURET, Botanique
FIASSEON, Zoologie
TRANCHAT, Physique

Secrétaire

M. ROUX

A Monsieur J. COLONGE

Directeur-Adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle
de LYON
Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage de profond respect et de vive gratitude

A MES PARENTS

Modeste témoignage de reconnaissance et d'affection



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552303_0004

A V A N T - P R O P O S

=====

Le présent travail a été effectué de 1950 à 1953 dans les laboratoires de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON.

Nous voulons, avant de l'aborder, témoigner à notre Maître, Monsieur le Professeur J.COLONGE, notre respectueuse reconnaissance pour la constante sollicitude et la bienveillance avec lesquelles il a toujours orienté et guidé nos recherches.

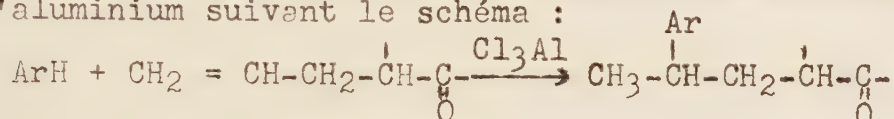
Qu'il nous soit également permis de remercier Monsieur le Professeur PRETTRE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la COMPAGNIE FRANCAISE des MATIERES COLORANTES, dont l'aide matérielle nous a permis la réalisation de cette étude et tout spécialement à Monsieur J.CLAUDIN, Directeur de l'usine de SAINT-CLAIR-du-RHONE.

Enfin, notre gratitude doit aussi s'exprimer à Messieurs les Professeurs de l'Ecole de Chimie, dont les conseils nous ont souvent éclairés, et à nos camarades de l'Institut particulièrement à Mr.Léon ORSINI pour les nombreux services qu'ils nous ont rendus.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail se situe dans le cadre des recherches entreprises dans le laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle sur la condensation des hydrocarbures aromatiques avec les dérivés éthyléniques δ -carbonylés, en présence de chlorure d'aluminium suivant le schéma :



MM. COLONGE et COLLOMB ont montré dans un travail récent la possibilité de condenser des hydrocarbures benzéniques sur l'allyl-2 cyclohexanone ; les δ -arylcyclohexanones obtenues permettent ensuite par cyclodéshydratation d'accéder aux hydrocarbures de la série phénanthrénique.

Il était donc logique de généraliser cette méthode de synthèse en utilisant d'autres ortho-allylcyclanones afin d'obtenir des hydrocarbures tricycliques dont la préparation n'avait pas encore été effectuée.

Ces condensations nous ont permis de vérifier une fois de plus que le radical arylique se place en δ de la fonction cétone lors de sa fixation sur la molécule non saturée.

Les ortho-allylcyclanones que nous avons utilisées sont :

- l'allyl-2 cyclopentanone
- l'allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone
- l'allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone
- l'allyl-2 diméthyl-3-5 cyclohexanone
- l'allyl-3 camphre
- l'allyl-2 subérone

Suivant les cas, ces cétones ont été mises en réaction avec l'un ou plusieurs des hydrocarbures suivants :

- benzène - toluène - paraxylène

Les cétones β -arylées obtenues nous ont servi à préparer des hydrocarbures des séries benzindaniques et phénanthréniques.

Notre travail comprend cinq parties principales :

Ière partie - Préparation de quelques ortho-allylcyclanones

IIème partie - Condensation des ortho-allylcyclanones avec les hydrocarbures aromatiques.

IIIème partie - Cyclodéshydratation des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones.

IVème partie - Obtention des hydrocarbures phénanthréniques

Vème partie - Spectrographie infrarouge de certains des produits préparés.

P R E M I E R E P A R T I E

PREPARATION DES ORTHO-ALLYLCYCLANONES

Les ortho-allylcyclanones utilisées ne pouvant être préparées d'une manière uniforme, nous devons donc décrire séparément l'élaboration de chacune d'entre elles.

Cependant, sauf pour la préparation de l'allyl-2 cyclopentanone, la matière première est constituée par la cyclanone correspondante qui est sodée au moyen de l'amidure de sodium ou du phénylsodium. Le dérivé sodé obtenu est ensuite directement traité par le bromure d'allyle.

Les rendements en produits allylés sont très différents suivant les cas et la présence de dérivés diallylés rend la séparation très difficile. Nous avons pu résoudre ce dernier problème grâce à l'utilisation d'une puissante colonne à 40 plateaux théoriques, munie d'un dispositif de reflux, montée précédemment par MM. COLONGE et BERTHOUX (1).

Nous avons préparé dans la plupart des cas les semicarbazones jusqu'alors inconnues et dans le cas de l'allyl-2 cyclopentanone quelques composés voisins.

Noms	E	Rendements	Semi-carbazones F
allyl-2 cyclopentanone	80°/19	40%	190°
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	93°/13	59%	179°
allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	93°/12	50%	132°
allyl-2 diméthyl-3-5 cyclohexanone	96°/13	41,5%	142°
allyl-3 camphre	130°/20	30%	180°
allyl-2 subérone	103°/18	64,5%	145°

A - PREPARATION de l'ALLYL-2 CYCLOPENTANONE

Dès 1914, HALER et CORNUBERT (2) ont montré que les tentatives directes d'alkoylation de la cyclopentanone sodée par l'amidure de sodium donnaient de très mauvais résultats. En effet, cette cétone très facilement condensable donne surtout, en présence d'agents alcalins, de la cyclopentylidèncyclopentanone.

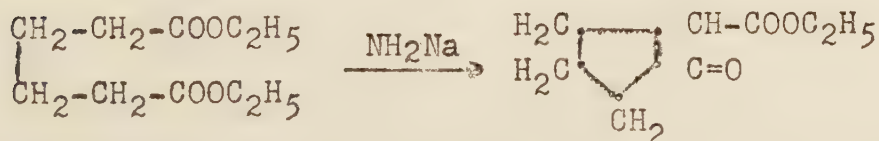
Par la suite, VAVON et CONIA (3) ont suggéré de remplacer l'amidure de sodium par le tertioamylate de sodium.

C'est en 1924 qu'a été effectuée la seule synthèse jusqu'alors connue de l'allyl-2 cyclopentanone par STAUDINGER et RUZICKA (4). Ces auteurs cyclisent l'adipate d'éthyle en carbéthoxy-2 cyclopentanone par le sodium en milieu benzénique ; la carbéthoxy-2 cyclopentanone traitée par le sodium dans le xylène bouillant est ensuite allylée au moyen du bromure d'allyle en carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone. Ce dernier produit donne par ébullition avec l'acide sulfurique à 20% l'allyl-2 cyclopentanone.

Nous avons repris cette dernière méthode en modifiant sensiblement le mode opératoire.

1.- Préparation de la carbéthoxy-2 cyclopentanone

Nous avons suivi la méthode BOUVEAULT et LOCQUIN (5) ; ces auteurs ont cyclisé l'adipate d'éthyle par l'amidure de sodium en milieu benzénique avec un rendement de 60%.



On utilise un adipate d'éthyle distillant à 115° sous 18 mm/m. Dans un ballon de 3 litres à 2 tubulures latérales, avec agitation mécanique, gaine à thermomètre et réfrigérant ascendant prolongé par un absorbeur à ammoniac, on place : 1.600 cm³ de benzène sec, 404 gr. d'adipate d'éthyle et la moitié de l'amidure de sodium nécessaire soit 41 gr. On chauffe au bain-marie pendant quelques temps à reflux, brusquement la réaction démarre

avec violence, on la modère par réfrigération extérieure, puis on ajoute les 41 gr. restant d'amidure de sodium. On agite énergiquement le milieu réactionnel durant 3 heures à 70-75°, il y a prise en masse.

On refroidit à 0° en projetant de la glace pilée à l'intérieur et l'on traite par de l'acide chlorhydrique à 20%. On décante, lave 2 fois à l'eau et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On chasse le benzène à la colonne Hempel puis on fractionne le résidu sous pression réduite. On recueille 255 gr. de carbéthoxy-2 cyclopentanone bouillant à 108-110° sous 13m/m.

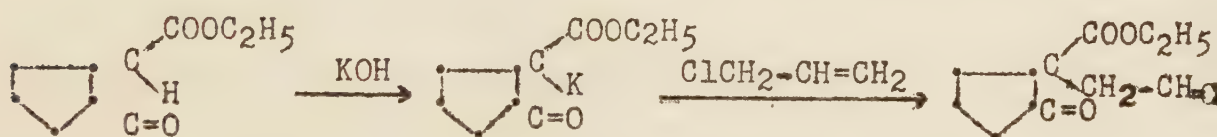
Rendement : 81%.

2.- Préparation de la carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone

Nous avons utilisé deux méthodes différentes, la première est empruntée à WEIZMANN (6) par analogie à sa préparation de la carbéthoxy-2 benzyl-2 cyclopentanone, la deuxième est celle mise au point par VAVON et HOREAU (7).

a) Méthode de WEIZMANN :

La carbéthoxy-2 cyclopentanone en solution dans l'acétal propylique de l'acétaldéhyde est traitée par la potasse en poudre puis allylée par le chlorure d'allyle.



Dans un ballon de 1.000 à 3 tubulures latérales avec agitation mécanique, boule à brome, gaine thermométrique et réfrigérant ascendant, on place 300 cm³ d'acétal puis 34 gr. de potasse en poudre. On chauffe à 75°, puis on ajoute goutte à goutte 78 gr. de carbéthoxy-2 cyclopentanone mélangés à 40 gr. de chlorure d'allyle. On chauffe ensuite à 90-95° durant 5 heures.

On refroidit, on ajoute de l'eau glacée, neutralise à l'acide chlorhydrique à 20%, décante, lave à l'eau et après séchage sur sulfate de sodium anhydre on chasse le solvant à la colonne Hempel. Le résidu est distillé sous pression réduite. On recueille 64 gr. de carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone bouillant à 125-127° sous 11 m/m

Rendement : 65,2%.

b) Méthode de VAVON :

La carbéthoxy-2 cyclopentanone en solution hydro-alcoolique est sodée par la soude aqueuse et allylée simultanément par le bromure d'allyle.

Dans un ballon de 2 litres à 2 tubulures latérales, avec agitation mécanique, boule à brome et réfrigérant ascendant, on place 350 cm³ d'alcool à 95°, 50 cm³ d'eau, 300 gr. de carbéthoxy-2 cyclopentanone et 270 gr. de bromure d'allyle, le tout additionné de quelques gouttes de phénolphtaléine. Dans la boule à brome se trouvent 85 gr. de soude en solution dans 300 cm³ d'eau. L'addition de la soude est poursuivie goutte à goutte en agitant jusqu'à coloration en rouge de la masse réactionnelle.

On neutralise, chasse l'alcool, puis on décante ; on lave, sèche sur sulfate de sodium anhydre et fractionne sous pression réduite. On recueille 321 gr. de carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone bouillant à 124-126° sous 11 m/m.

Rendement : 85%.

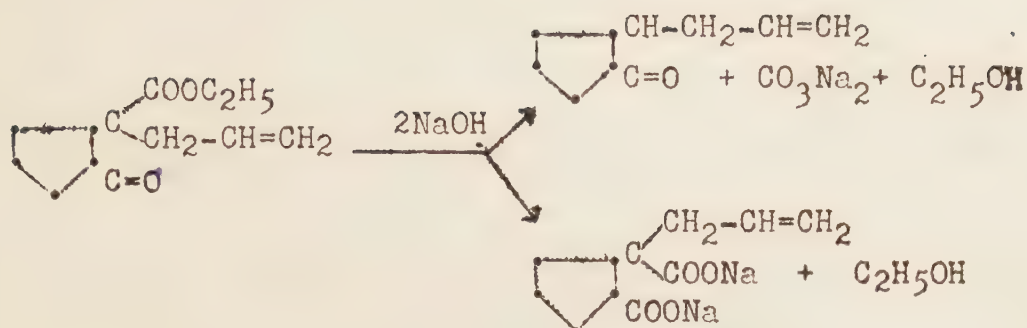
Par contre, nous avons remarqué qu'en remplaçant le bromure d'allyle par le chlorure d'allyle, le rendement tombe à 60%.

3.- Préparation de l'allyl-2 cyclopentanone

Pour obtenir l'allyl-2 cyclopentanone à partir de la carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone il faut :

- saponifier l'ester β -cétonique
- décarboxyler l'acide ou le sel formé

En présence de soude diluée ces deux opérations se font simultanément mais, à côté de la coupure cétonique, s'effectue aussi la coupure acide de l'ester β -cétonique donnant le sel de l'acide α -allyladipique.



STAUDINGER et RUZICKA saponifiaient l'ester avec de l'acide sulfurique à 20% mais ne donnaient pas de bilan ; en fait, dans une série d'essais, nous avons obtenu moins de 18% de rendement en cétone, le reste de l'ester se condensant sur lui-même.

Nous avons utilisé la méthode que MM. COLONGE et LAGIER (8) avaient mise au point pour préparer l'éthylallylacétone à partir de l'éthylallylacétylacétate d'éthyle.

On chauffe à reflux durant 2 heures : 294 gr. de carbéthoxy-2 allyl-2 cyclopentanone dans 1.500 cm³ de soude à 8%. On extrait à l'éther, on décante, on lave et on sèche sur carbonate de potassium.

Le solvant est évaporé et le produit rectifié sous pression réduite ; on obtient 65 gr. d'allyl-2 cyclopentanone distillant à 80° sous 19 m/m.

Rendement : 35%.

Les eaux-mères sont acidifiées à l'acide chlorhydrique, le diacide précipite à l'état huileux ; on l'extrait à l'éther, on le lave et on le sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation de l'éther il cristallise. On obtient 75 gr. d'un acide qui recristallisé fond à 65°.

acide α -allyladipique

solide blanc ; F = 65°

C₉H₁₃O₄ ; calculé

C% : 58,37

H% : 7,02

trouvé

C% : 58,22

H% : 7,53

Nous avons essayé de recycliser cet acide en le chauffant en présence de baryte.

75 gr. d'acide α -allyladipique sont chauffés avec 3 gr. de baryte anhydre ; vers 250° il distille un mélange d'eau et d'allyl-2 cyclopentanone. Après extraction à l'éther et purification de cette cétone on obtient 10 gr. de produit bouillant à 74° sous 15 m/m.

Rendement total en allyl-2 cyclopentanone : 40%.

De nombreuses tentatives de saponification à des degrés variables d'alcalinité n'ont pas donné de meilleurs résultats.

L'allyl-2 cyclopentanone est un liquide mobile, à odeur menthée, facilement condensable et jaunissant assez rapidement.

Nous avons jugé bon de préparer quelques dérivés jusqu'alors inconnus de cette cétone.

Dérivés de l'allyl-2 cyclopentanone =====

1.- Préparation de la semicarbazone de l'allyl-2 cyclopentanone

4,2 gr. d'acétate de sodium cristallisé sont dissous dans 8,4 cm³ d'eau. On y ajoute 3,3 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 3 gr. de cétone puis on rend homogène par addition de 30 cm³ d'alcool ordinaire. Il y a aussitôt prise en masse. On essore sur buchner, on lave et on recristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant : F = 190°.

Rendement : 90%.

$C_9H_{15}ON_3$; calculé

trouvé

N% : 23,20 ;

N% : 22,62.

2.- Préparation de l'allyl-2 cyclopentanol

Les cétones non saturées (sauf les cétones α -éthyléniques) soumises à des réducteurs tels que le sodium en présence d'eau ou d'alcool donnent intégralement les alcools non saturés correspondants. Traitée par le sodium et l'alcool l'allyl-2 cyclopentanone donnera l'allyl-2 cyclopentanol.

62 gr. d'allyl-2 cyclopentanone sont mis en solution dans 600 cm³ d'alcool, nous y introduisons 46 gr. de sodium coupés en petits fragments tout en agitant mécaniquement. Dès la fin de la réaction, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool à la colonne Hempel, on laisse refroidir et on extrait à l'éther. Après séchage sur carbonate de potassium on chasse le solvant et on distille sous pression réduite. On obtient 38 gr. d'allyl-2 cyclopentanol distillant à 78-80° sous 13 m/m.

Rendement : 60%.

allyl-2 cyclopentanol

liquide odorant ; $E_{13} = 79^\circ$; $D_4^{17,5} = 0,930$; $n_D^{17,5} = 1,4700$

R.M. observée : 37,80 ; R.M. calculée : 38,09

Le milieu alcalin homogène favorise la condensation de la cétone sur elle-même. On remarque aussi que cet alcool peut exister sous deux formes isomères cis et trans.

Son phényluréthane préparé en faisant réagir 1 gr. d'allyl-2 cyclopentanol sur 1 gr. d'isocyanate de phényle fond après recristallisation à : 54°.

$C_{15}H_{18}O_2N$; calculé

trouvé

N% : 5,73 ;

N% : 6,01.

3.- Préparation du propyl-2 cyclopentanol

Cet alcool a déjà été préparé par VAVON et FLURER (9) sous ses deux formes isomères cis et trans par réduction de la propyl-2 cyclopentanone.

On hydrogène catalytiquement en présence de 10 gr. de nickel Raney, 15 gr. de l'allyl-2 cyclopentanol précédent en solution dans l'alcool ordinaire. La fixation de l'hydrogène est rapide et s'arrête dès que la quantité théorique a été absorbée. On filtre, on évapore l'alcool et on distille le résidu sous pression réduite. On obtient 12 gr. de propyl-2 cyclopentanol bouillant à 78° sous 13 m/m.

Rendement : 80%.

Son phényluréthane, préparé à partir de 1 gr. de propyl-2 cyclopentanol et de 1 gr. d'isocyanate de phényle, fond après recristallisation à : 60°.

Il correspond donc au phényluréthane de la forme trans décrite par VAVON et FLURER.

4.- Préparation de la cyanhydrine de l'allyl-2 cyclopentanone



On prépare cette cyanhydrine par la méthode de MM. COLONGE et LAGIER (10). 20,5 gr. de cétone sont ajoutés à une solution de 23 gr. de phosphate monopotassique dans 35 cm³ d'eau ; on refroidit à -5° avec un mélange glace-sel et on laisse tomber goutte à goutte, durant 1 heure, en agitant, une solution de 9,5 gr. de cyanure de sodium dans 40 cm³ d'eau. On agite encore durant 1 heure, puis, après avoir abandonné une nuit à la glacière, on extrait par 4 fois 50 cm³ d'éther. On sèche, on ajoute 2 gouttes d'acide phosphorique, on évapore le solvant puis on fractionne sous pression réduite. On obtient 15 gr. d'un produit bouillant à 130° sous 12 m/m.

Rendement : 60%.

cyanhydrine de 1'allyl-2 cyclopentanone

liquide ; $E_{I2} = 130^\circ$; $D_4^{17} = 1,002$; $n_D^{17} = 1,4762$

R.M. observée : 42,50 ; R.M. calculée : 42,39

Comme toutes les cyanhydrines des cyclanones ~~α~~-substituées elle s'est révélée impossible à hydrolyser en acide-alcool.

B - PREPARATION de 1'ALLYL-2 METHYL-4 CYCLOHEXANONE

Cette cétone a été préparée par allylation directe de la méthyl-4 cyclohexanone par CORNUBERT et ses collaborateurs (11, 12). Ces auteurs sodent la méthyl-4 cyclohexanone par l'amidure de sodium et traitent le dérivé obtenu par un halogénure d'allyle. Ils accusent un rendement de 40% en dérivé monoallylé. Nous avons repris à notre tour cette méthode.

1.- Préparation de la méthyl-4 cyclohexanone

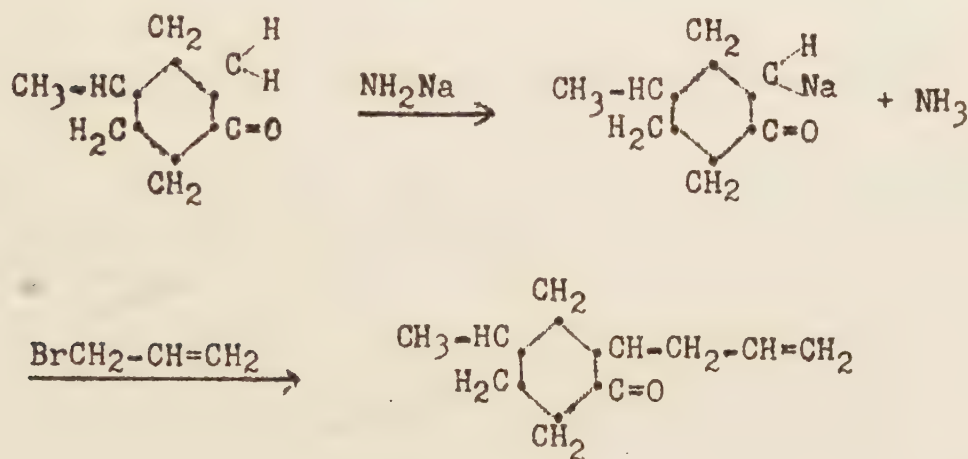
Nous avons utilisé comme matière première le méthyl-4 cyclohexanol ; cet alcool est oxydé en méthyl-4 cyclohexanone par la méthode de PEZOLD et SHRINER (13).

Dans un ballon de 2 litres à 3 tubulures latérales avec agitation mécanique, boule à brome, gaine thermométrique et réfrigérant ascendant, on place : 94 gr. de méthyl-4 cyclohexanol, 30 cm³ d'acide sulfurique concentré et 125 cm³ d'eau. On ajoute ensuite goutte à goutte, durant 40 minutes, en agitant et en refroidissant extérieurement par un mélange glace-sel, une solution constituée par : 90 gr. de bichromate de sodium, 125 cm³ d'eau et 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. La température qui s'élève rapidement durant le premier tiers de l'addition ne doit pas dépasser 65°. On agite encore durant 6 heures en présence de mélange réfrigérant, on entraîne à la vapeur d'eau tout en recyclant l'eau distillée. Le produit est extrait à l'éther, séché sur carbonate de potassium et, après évaporation du solvant, distillé sous pression réduite. On recueille 74 gr. de méthyl-4 cyclohexanone bouillant à 71-73° sous 13 m/m.

Rendement : 80%.

2.- Allylation de la méthyl-4 cyclohexanone

Nous avons utilisé sensiblement la méthode décrite dans Organic Synthèses (I4) pour la préparation de l'allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone.



Dans un ballon de 2 litres à 3 tubulures latérales, pourvu d'agitation mécanique, d'une rentrée d'azote, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant prolongé par un absorbeur à ammoniac, on place 510 cm^3 d'éther anhydre, 42 gr. (1,025 moles) d'amidure de sodium à 95% et 126 gr (1,12 moles) de méthyl-4 cyclohexanone. On agite, la réaction démarre aussitôt ; on doit la modérer par refroidissement extérieur. Après avoir chauffé à reflux durant 3 heures, on ajoute rapidement 123 gr. (1,015 moles) de bromure d'allyle en solution dans 400 cm^3 d'éther sec. On laisse refluer puis on chauffe à l'ébullition durant 2 heures et on hydrolyse prudemment avec 400 cm^3 d'eau.

On décante, lave et sèche sur carbonate de potassium puis après évaporation de l'éther, on fractionne à la colonne à 40 plateaux. On obtient 89 gr. d'allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone bouillant à 92-94° sous 13 m/m.

Rendement : 59%.

C'est un liquide à odeur fortement menthée qui reste incolore.

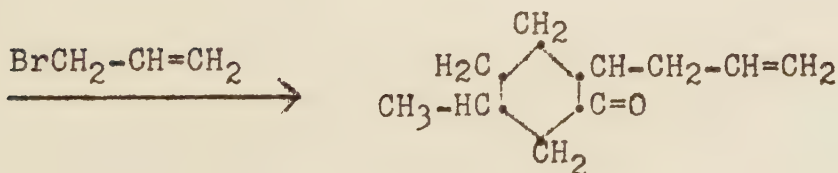
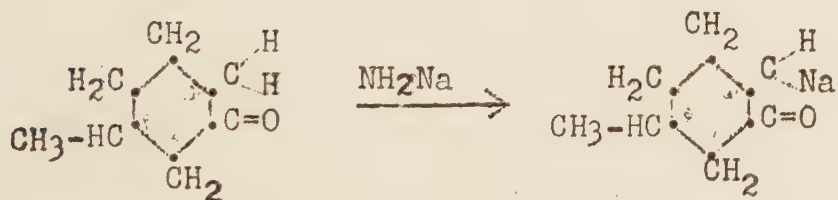
Semicarbazone- Préparée dans les conditions habituelles, elle se forme rapidement avec un rendement de 90,5%. Après recristallisation dans l'alcool à 60% jusqu'à point de fusion constant, elle fond à : 179°.

$C_{11}H_{19}ON_3$; calculé trouvé
N% : 20,10 ; N% : 19,78

C - PREPARATION de 1'ALLYL-2 METHYL-5 CYCLOHEXANONE

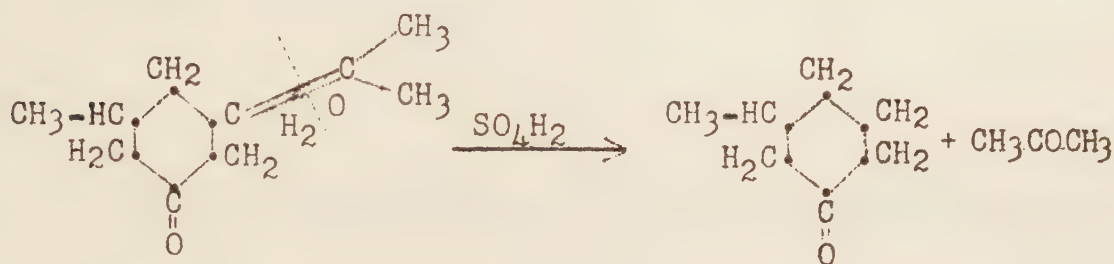
Cette cétone a été synthétisée par CORNUBERT et ses élèves (11, 12) d'une manière identique à 1'allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone, en allylant directement la méthyl-3 cyclohexanone sodée, avec un rendement de 42%.

On remarque qu'il y a possibilité d'isomérisie ; en effet, l'allylation peut s'effectuer de chaque côté du groupement carbonyle soit en α soit en α' . Les travaux de CORNUBERT ont montré qu'en définitive l'allylation se faisait seulement en α' , et cette constatation s'est confirmée au cours de nos travaux.



1.- Préparation de la méthyl-3 cyclohexanone

Nous avons suivi pour cette préparation la méthode de ZELINSKY (15) qui consiste à hydrolyser la pulégone par l'acide sulfurique.



On utilise une pulégone obtenue par fractionnement de l'essence de menthe pouliot et bouillant à 221-223° sous pression normale.

Dans un b cher de 500 avec agitation mécanique on place 50 gr. de pulégone, on y ajoute le mélange encore chaud de 25 cm₃ d'acide sulfurique concentré et de 10 cm₃ d'eau. Le mélange s'échauffe et brunit, après 3/4 de minute d'agitation on ajoute 250 cm₃ d'eau (un temps de réaction plus long abaisse considérablement le rendement). On renouvelle plusieurs fois cette opération, puis on entraine à la vapeur en recyclant l'eau distillée, on sèche sur carbonate de potassium puis on distille sous pression ordinaire à la colonne Hempel. La méthyl-3 cyclohexanone bout à 168-170°.

Rendement global : 55%.

2.- Allylation de la méthyl-3 cyclohexanone

On opère de façon identique à l'allylation précédente. 125 gr. de cétone traités par 45 gr. d'amidure de sodium à 95%, puis par 123 gr. de bromure d'allyle, en milieu éthéré, donnent après fractionnement à la colonne 75 gr. d'allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone bouillant à 92-94° sous 12 m/m.

Rendement : 50%.

C'est un liquide mobile, incolore à odeur menthée odorante.

Semicarbazone- Préparée par la méthode du laboratoire, il faut attendre assez longtemps avant de voir apparaître des cristaux. Après recristallisation dans l'alcool à 30% jusqu'à point de fusion constant elle fond à : 132°.

$C_{11}H_{19}ON_3$	;	calculé	trouvé
		N% : 20,10	N% : 19,86.

D - PREPARATION de 1'ALLYL-2 DIMETHYL-3.5 CYCLOHEXANONE

Nous avons préparé cette cétone de façon identique aux deux précédentes, en allylant directement la diméthyl-3.5 cyclohexanone préalablement sodée. On remarque qu'il n'y a pas possibilité d'isomérisation chez cette cétone qui a une structure symétrique.

1.- Préparation de la diméthyl-3.5 cyclohexanone

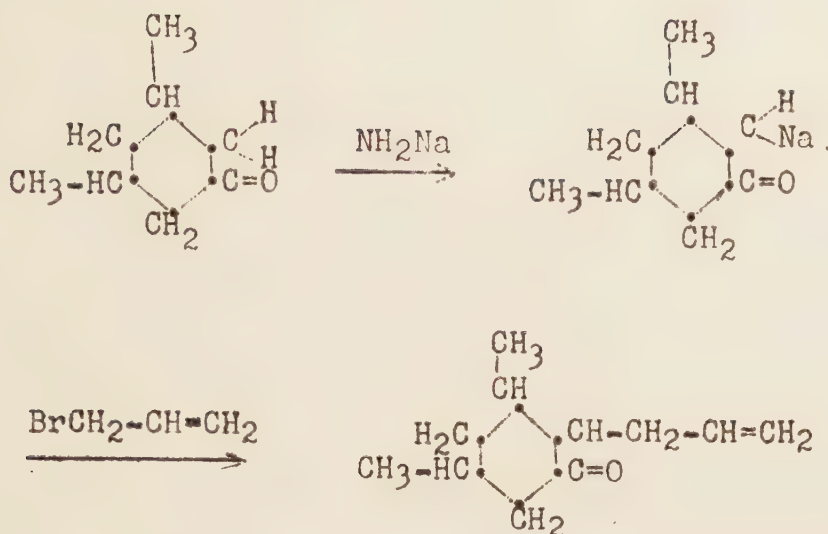
On utilise comme produit de départ la diméthyl-1.5 cyclohexène-1 one-3 que l'on hydrogène catalytiquement en présence de nickel Raney suivant la méthode de KAZIZ (16).

97 gr. de cétone éthylénique sont mis en présence de 10 gr. de nickel Raney et dilués par 150 cm³ d'alcool ordinaire. Au bout de 6 heures on a absorbé 16,8 litres d'hydrogène sur une quantité théorique de 17,5 litres et la vitesse de réaction ralentit d'une façon considérable. Pour éviter l'hydrogénation de la fonction cétone en alcool, on arrête l'opération. On filtre, on évapore l'alcool et on fractionne sous pression réduite. On recueille 77 gr. de diméthyl-3.5 cyclohexanone bouillant à 84-86° sous une pression de 30 m/m.

Rendement : 78%.

2.- Allylation de la diméthyl-3.5 cyclohexanone

Mis en solution dans 410 cm³ /d'ether sec 112 gr. de cétone sont sodés par 37 gr. d'amidure de sodium à 95% puis traités par 101 gr. de bromure d'allyle en solution dans 320 cm³ d'ether sec.



Après séparation et purification à la colonne on obtient 6I gr. de dérivé monoallylé bouillant à 95-97° sous 13 m/m.

Rendement : 4I,5%.

allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone

liquide incolore, odeur menthée ; $E_{13} = 96^\circ$;

$D_4^{22,5} = 0,905$; $n_D^{22,5} = 1,4638$

R.M. observée : 50,62 ; R.M. calculée : 50,22

Semicarbazone - Elle est préparée à partir de 2 gr. de cétone par la méthode ordinaire. Sa précipitation est lente ; elle est recristallisée dans l'alcool à 30% jusqu'à point de fusion constant : $F = 142^\circ$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; calculé

trouvé

N% : 18,83

N% : 18,67.

E - PREPARATION DE L'ALLYL-3 CAMPHRE

L'allyl-3 camphre a été préparé d'abord par HALLER (I7) en saponifiant par de l'acide sulfurique à 20% l'allylcamphocarbonate de méthyle, puis par HALLER et LOUVRIER (I8) en allylant par l'iodure d'allyle le camphre sodé à l'amidure de sodium en milieu étheré. Ces deux derniers déclarent obtenir un rendement variant entre 30 et 36%.

Un brevet de l'I.G.FARBEN (I9) signale que le camphre peut être sodé par l'intermédiaire du phénylsodium, le produit obtenu traité par le chlorure d'allyle conduit ensuite à l'allyl-3 camphre.

Ayant obtenu de mauvais résultats dans nos tentatives pour soder le camphre au moyen de l'amidure de sodium, nous avons choisi le dernier procédé faisant intervenir l'usage du phénylsodium.

1.- Préparation du phénylsodium

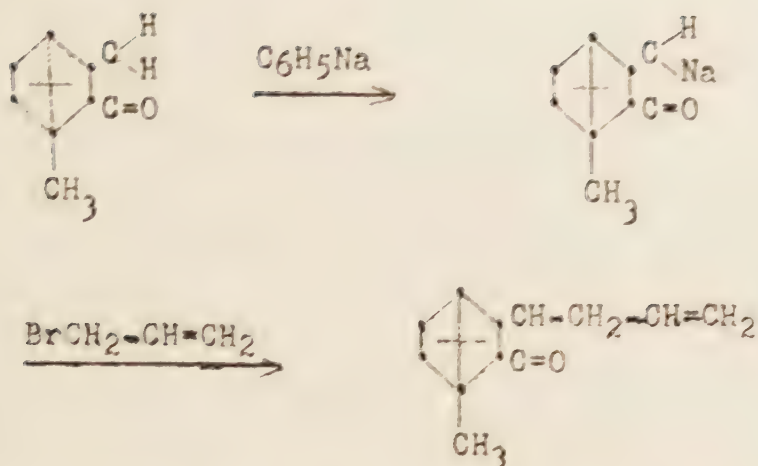
Nous avons employé la méthode décrite par R.PAUL et TCHELITCHEFF (20).

Dans un ballon de 2 litres à 3 tubulures latérales, avec agitation mécanique, entrée d'azote, gaine thermométrique et réfrigérant ascendant, on place : 500 cm³ de benzène sec, 46 gr. de sodium en fil et 112 gr. de chlorobenzène. On établit un courant d'azote et on maintient la température entre 35 et 40° ; le sodium noircit et se fragmente ; on met alors en marche l'agitation et on laisse réagir 2 heures en veillant à ce que la température ne dépasse pas 40° pour éviter la formation de biphényle.

Le rendement n'est jamais quantitatif et on retrouve toujours par la suite des fragments de sodium.

2.- Allylation du camphre

On introduit alors dans l'essai précédent 140 gr. de camphre en solution dans 140 cm³ de benzène (on a au préalable distillé les têtes de cette solution pour éliminer toute trace d'humidité), on agite 2 heures à 30° puis on ajoute 112 gr. de bromure d'allyle, la température s'élève, on maintient 2 heures à 35° puis on laisse reposer.



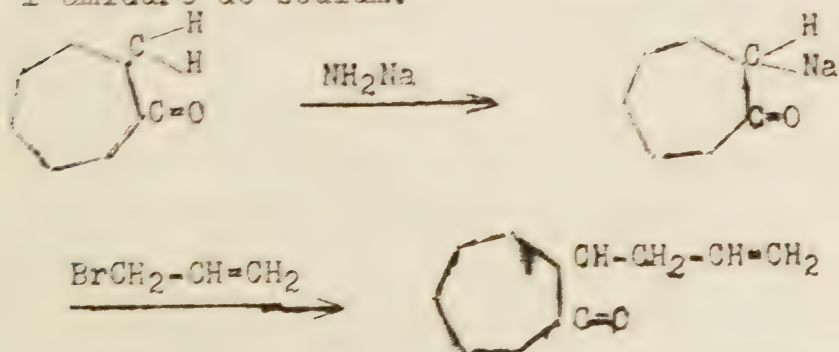
On filtre sur buchner pour éliminer le sodium n'ayant pas réagi, puis on lave à l'eau ; on sèche au sulfate de sodium et chasse le benzène à la colonne Hempel. On fractionne ensuite sous pression réduite ; du camphre passe d'abord puis l'allyl-3 camphre distille à 130° sous 20 m/m.

Rendement : 25 à 30%.

L'allyl-3 camphre est un liquide huileux, d'odeur légèrement camphrée. Sa semicarbazone déjà connue fond à : $F = 180^\circ$.

F - PREPARATION de l'ALLYL-2 SUBERONE

Cette cétone a été préparée par allylation avec le bromure d'allyle de la subérone sodée au moyen de l'amidure de sodium.



•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

•

La subérone a déjà été méthylée avec succès et de façon analogue par GODCHOT et CAUQUIL (21).

1.- Préparation de la subérone

Nous avons utilisé la méthode de VOGEL (22) qui consiste à chauffer 100 gr. d'acide subérique, 100 gr. de copeaux de fer et 5 gr. de baryte dans un récipient en fer. On chauffe, de l'eau distille vers 235° puis la cétone passe à 280-290°. On extrait à l'éther, on lave au carbonate de sodium, on sèche sur carbonate de potassium puis, après évaporation du solvant, on fractionne sous pression réduite. La subérone bout à 66-68° sous 15 m/m.

Rendement : environ 40%.

2.- Allylation de la subérone

On opère de la façon habituelle : mis en solution dans 510 cm³ d'éther sec 126 gr. de subérone sont sodés par 44 gr. d'amidure de sodium à 90%, puis traités par 123 gr. de bromure d'allyle en solution dans 400 cm³ d'éther anhydre. Après extraction et fractionnement à la colonne, on obtient 98 gr. de dérivé monoallylé bouillant à 102-105° sous une pression de 18 m/m.

allyl-2 subérone

liquide mobile, d'odeur menthée, jaunit légèrement à l'air.

$$E_{18} = 103^{\circ} ; D_{4^{\circ}}^{22^{\circ}5} = 0,928 ; n_D^{22^{\circ}5} = 1,4724$$

R.M. observée : 47,26 ; R.M. calculée : 45,02.

Semicarbazone - Préparée par la méthode habituelle, elle se forme avec un bon rendement, mais sa précipitation est assez lente. On la recristallise jusqu'à point de fusion constant dans l'alcool à 40% ; F = 145°.

C₁₁H₁₉ON₃ ; calculé

trouvé

N% : 20,10

N% : 19,75.

D E U X I E M E P A R T I E

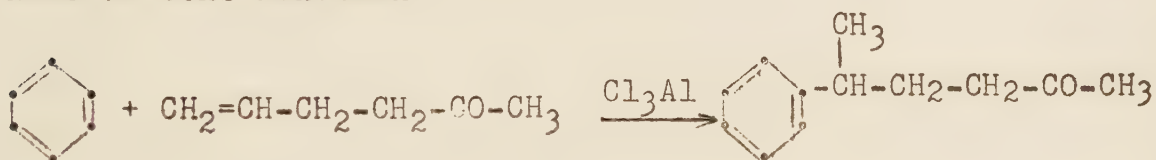
=====

CONDENSATIONS DES ORTHO-ALLYLCYCLANONES SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

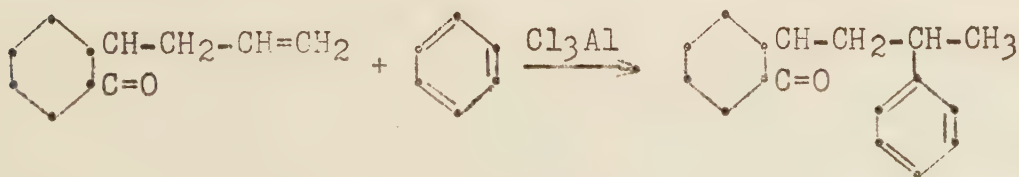
A - Bibliographie

Avant 1948, quelques mémoires mentionnaient la fixation de radicaux aromatiques sur des cétones α - ou β -éthyléniques en présence de chlorure d'aluminium.

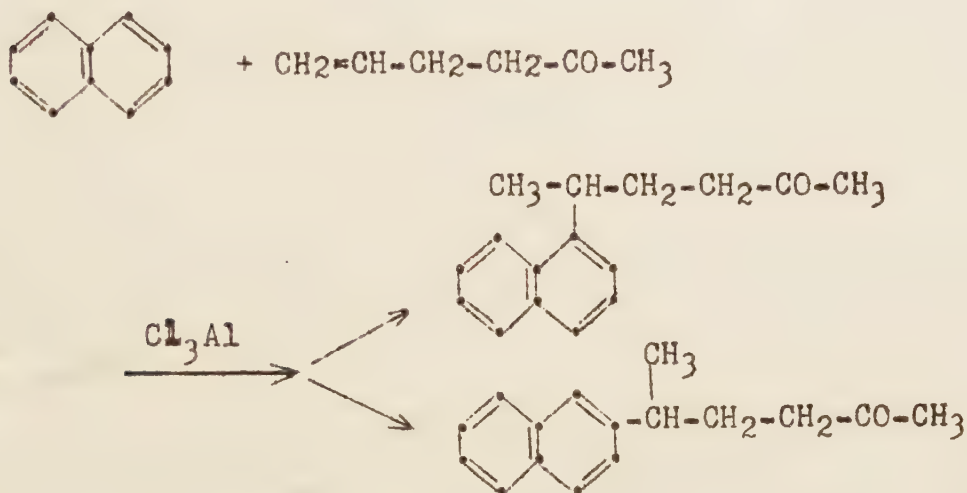
MM. COLONGE et PICHAT (23) ont effectué une étude généralisée sur ces réactions et ont entrepris de condenser, toujours en présence de chlorure d'aluminium, des cétones α -éthyléniques sur les hydrocarbures aromatiques. C'est ainsi que successivement le benzène, le toluène, le para et le méta xylène ont été additionnés sur l'allylacétone avec de bons rendements.



Plus tard, MM. COLONGE et COLLOMB (24) ont condensé le benzène, le toluène et le para xylène sur l'allyl-2 cyclohexanone en vue de l'obtention d'(aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones.



MM. COLONGE et DOMENECH (25) ont fait réagir l'allylacétone et l' α -méthylallylacétone sur le naphthalène et étudié par la suite l'isomérisie résultant de l'opération.

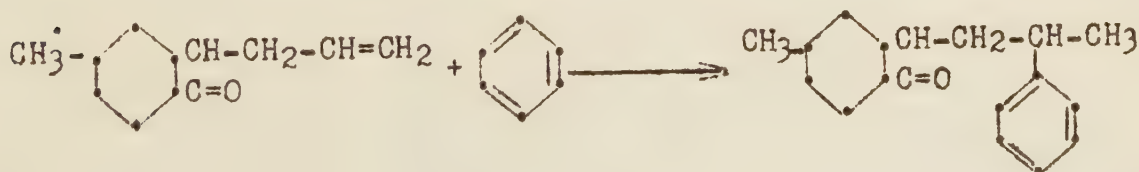


Entre temps enfin, BHATTACHARRYA et MUKHERJI (26) ont de leur côté repris la condensation du benzène sur l'allyl-2 cyclohexanone et celle du naphthalène sur l'allylacétone.

B - Partie théorique

I - MECANISME DE LA REACTION

La condensation des hydrocarbures benzéniques sur les cétones α -éthyléniques se traduit par la saturation de la double liaison, d'une part avec le groupement aryle, d'autre part avec un atome d'hydrogène.



2 - ORIENTATION DU GROUPEMENT ARYLE

Jusqu'ici dans ce laboratoire nos prédécesseurs (33,34,35) ont constaté que les cétones α -éthyléniques, présentant leur double liaison en bout de chaîne, fixent le groupement aryle sur le carbone oléfinique le plus substitué situé en γ du groupement carbonyle.

Il semble qu'on puisse avancer une explication de ce phénomène. On peut concevoir que l'effet inductif du carbone cétonique chargé positivement (grâce à l'édification du complexe) soit sensible, malgré l'éloignement, pour conférer un caractère électropositif au carbone situé en γ .

D'autre part, si l'on admet la théorie de PRINS (36) suivant laquelle le chlorure d'aluminium polarise et à la limite ionise le benzène avec formation d'un ion phényl et d'un proton, le radical arylique négatif se portera sur le carbone oléfinique qui se trouve chargé positivement.

On sait qu'en général, lors de l'addition sur une double liaison, le radical le plus électro-négatif se porte toujours sur le carbone qui est le plus substitué.

En ce qui nous concerne, nous avons prouvé à la suite de MM. COLONGE et COLLOMB que les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones conduisent par cyclodeshydratation à la série phénanthrénique, ce qui prouve que l'addition s'est bien effectuée de la façon habituelle. Devant un si grand nombre d'exemples, il est donc certain que dans les cas où nous obtenons des produits de cyclodeshydratation inconnus la condensation s'effectue suivant le schéma généralement admis.

3- INFLUENCE DE LA STRUCTURE DES REACTIFS

a) Influence de la structure des ortho-allylcyclanones

Si nous parcourons nos résultats et ceux obtenus par MM. COLONGE et COLLOMB, nous remarquons que la réactivité des cétones mises en jeu diffère d'une façon très sensible.

L'allyl-2 cyclopentanone nous a donné de bons rendements ; par contre, l'allyl-2 cyclohexanone se montre beaucoup moins réactive, ce qui est d'ailleurs en accord avec les propriétés générales de ces deux cyclanones.

D'autre part, nous remarquons que chez les allyl-2 cyclohexanones les rendements augmentent à mesure que l'on accumule les substituants sur le cycle hexagonal, pour atteindre leur maximum avec l'allyl-3 camphre. On sait que ces réactions sont favorisées par la présence d'électrons, or les groupements méthyles étant électrophobes, doivent diriger les électrons sur le côté de la molécule où s'effectue la réaction.

Ensuite nous voyons que l'allyl-2 subérone ne réagit que très faiblement et donne de mauvais rendements.

Afin d'illustrer ces quelques déductions, nous avons groupé sur un tableau les rendements obtenus lors de la condensation des principales ortho-allylcyclanones avec les hydrocarbures aromatiques.

cétones	rendements		
	benzène	toluène	para xylène
allyl-2 cyclopentanone	82%	77%	70%
allyl-2 cyclohexanone	45%		80%
allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	45%	62,3%	65,8%
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	72%	74%	74%
allyl-3 camphre	75%	82%	
allyl-2 subérone	13%	15%	

On peut donc, en conclusion, remarquer une chute de la réactivité à mesure que les dimensions du cycle augmentent, c'est à dire en allant de l'allyl-2 cyclopentanone à l'allyl-2 subérone. Par contre, chez les allyl-2 cyclohexanones la réactivité augmente nettement avec l'accumulation de substituants sur le cycle.

b) Influence de la structure des hydrocarbures aromatiques

1- cas du benzène - Sauf dans la condensation avec l'allyl-2 cyclopentanone, le benzène est l'hydrocarbure avec lequel nous avons obtenu de moins bons résultats. Cependant, il présente l'avantage de ne donner aucun isomère de position.

2- cas du toluène - Nous sommes en accord avec nos prédécesseurs pour affirmer que cet hydrocarbure présente la plus grande réactivité. Son groupement méthyle électrophobe favorise la réaction en orientant les électrons vers l'autre extrémité de la molécule.

Il a été démontré au cours de nombreux travaux que la soudure se fait en para du groupement méthyle nucléaire, mais au cours des réactions suivantes et dans l'étude des spectres infra rouges nous avons pu déceler la présence de petites quantités d'isomère ortho et peut être même méta qui souillent le constituant principal.

3- cas du para xylène - Il possède en général une réactivité légèrement moindre que celle du toluène. Il présente surtout l'avantage de ne donner aucun isomère de position.

4 - cas du cumène - Nous avons essayé de condenser une fois le cumène, mais nous avons obtenu un mauvais rendement ; enfin il n'est pas exclu qu'il y ait formation de plusieurs isomères.

4 - PRODUITS DE LA REACTION

Ce sont des liquides, huileux et incolores, avec une odeur assez peu marquée mais caractéristique. Ces produits ne cristallisent pas, même si on les soumet à un fort refroidissement.

A l'exception des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones, ces dérivés semblent assez peu condensables et au cours des différentes préparations les résidus obtenus en fin de distillation sont peu importants.

Il est difficile d'obtenir pour ces (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones des dérivés cristallisés. Les semicarbazones se font très bien chez les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones, mais dans la plupart des autres cas elles donnent seulement des huiles très visqueuses qui ne cristallisent pas et même si l'encombrement est très grand il n'y a aucune réaction.

C - Partie expérimentale

I - MODE OPERATOIRE

Dans tous les cas nous avons adopté, à quelques modifications près, le mode opératoire suivant.

Dans un ballon d'un litre à trois tubulures latérales, avec agitation mécanique, tube à chlorure de calcium, boule à brome et gaine thermométrique, on place : 3 moles d'hydrocarbure séché au préalable sur sodium, puis 0,39 moles de chlorure d'aluminium technique, soigneusement broyé. On ajoute goutte à goutte, et en agitant 0,33 moles de cétone éthylénique placées dans la boule à brome, durant 1 H.30, en veillant à ce que la température ne dépasse pas 28 à 30°. Au fur et à mesure de l'addition, le chlorure d'aluminium disparaît et il donne avec la cétone un complexe rouge brun ou brun noir qui se dissout dans l'hydrocarbure en excès. Après la fin de l'addition, on agite encore durant 1 H.30 à la température ambiante, puis on traite avec de l'acide chlorhydrique commercial et de la glace pilée. On décante, on extrait les eaux résiduelles par 50 cm³ de l'hydrocarbure utilisé ; on réunit les couches organiques qu'on lave au bicarbonate de sodium puis à l'eau. On sèche sur carbonate de potassium anhydre, on chasse l'hydrocarbure en excès à la colonne Hempel. Le résidu est ensuite rectifié sous pression réduite.

2 - CONDENSATIONS AVEC L'ALLYL-2 CYCLOPENTANONE

a) allyl-2 cyclopentanone - benzène

Réactifs : allyl-2 cyclopentanone	: 40 gr.
chlorure d'aluminium	: 50 gr.
benzène	: 300 cm ³

On opère entre 12 et 15° en raison de la réactivité de la cétone ; on obtient 54 gr. de (Phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone distillant à 165-166° sous 15 m/m.

Rendement : 82%.

(phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

liquide incolore ; $E_{15} = 165^\circ$; $D_4^{22,5} = 1,007$; $n_D^{22,5} = 1,5218$
 R.M. observée : 62,58 ; R.M. calculée : 61,06

Semicarbazone - Préparée par la méthode ordinaire elle se forme très facilement avec un rendement de 92%. Après recristallisation dans l'alcool ordinaire jusqu'à point de fusion constant elle fond à : 188°.

$C_{15}H_{21}ON_3$ -	calculé	trouvé
	N% : 16,20	N% : 15,99

b) allyl-2 cyclopentanone -toluène

Réactifs :	allyl-2 cyclopentanone	: 29 gr.
	chlorure d'aluminium	: 36 gr.
	toluène	: 290 cm ₃

On obtient après traitement à 15-20°, 38 gr. de (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone bouillant à 183-186° sous 21 m/m.

Rendement : 77%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

liquide incolore ; $E_{21} = 184^\circ$; $D_4^{18} = 1,004$; $n_D^{18} = 1,5328$

R.M. observée : 66,69 ; R.M. calculée : 65,68

Semicarbazone - Se prépare facilement avec un rendement de 88%. Recristallisée dans l'alcool ordinaire jusqu'à point de fusion constant elle fond à : 182°.

$C_{16}H_{23}ON_3$ -	calculé	trouvé
	N% : 15,38	N% : 15,09

c) allyl-2 cyclopentanone - para xylène

Réactifs :	allyl-2 cyclopentanone	: 40 gr.
	chlorure d'aluminium	: 50 gr.
	para xylène	: 350 cm ₃

On obtient après traitement à 25-30°, 53 gr. de produit d'addition distillant à 180 -181° sous 15 m/m.

Rendement : 70%.

(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

liquide ; $E_{15} = 180^\circ$; $D_4^{24} = 0,992$; $n_D^{24} = 1,5283$

R.M. observée : 71,41 ; R.M. calculée : 72,49.

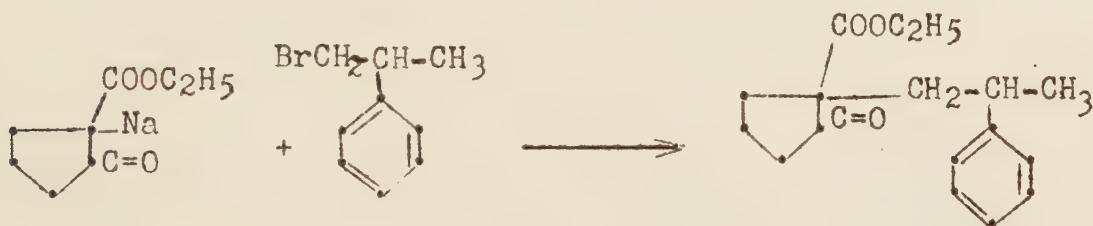
Semicarbazone - Se forme facilement avec un rendement de 90%. Mais elle est très insoluble, nous l'avons recristallisée dans un mélange d'alcool absolu, de benzène et d'acétate d'éthyle. Elle fond à : 239°.

$C_{17}H_{25}ON_3$ -	calculé	trouvé
	N% : 14,63	N% : 14,25

d) Essai d'une nouvelle synthèse de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Afin de vérifier les réactions précédentes, nous avons essayé de synthétiser par une nouvelle méthode la phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone. En effet, ADKINS (37) a préparé la phényléthyl-cyclopentanone en faisant réagir en milieu toluénique bouillant le bromure de phényléthyle sur la carbéthoxy-2 cyclopentanone sodée.

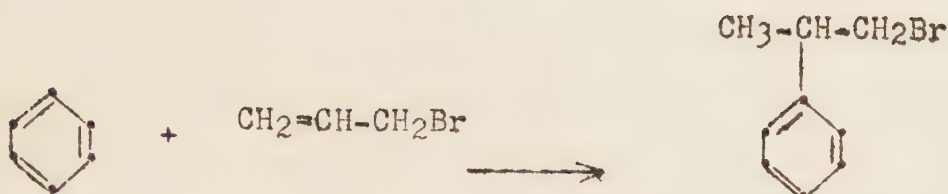
Par analogie, nous avons essayé de mettre en présence dans les mêmes conditions le β -bromoisopropylbenzène et la carbéthoxy-2 cyclopentanone sodée afin d'obtenir la (phényl-2₂ propyl)-2 carbéthoxy-2 cyclopentanone.



Ce dérivé nous aurait ensuite donné par saponification et décarboxylation la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone.

1- Préparation du β -bromoisopropylbenzène

Nous avons utilisé la méthode préconisée par TRUFFAULT (38) et MONTEILS (39) qui consiste à condenser le bromure d'allyle sur le benzène en présence d'acide sulfurique concentré.



Dans un ballon d'un litre à trois tubulures latérales avec agitation mécanique, boule à brome, réfrigérant ascendant et gaine thermométrique, on place : 300 cm³ de benzène sec et 98 gr. d'acide sulfurique concentré. On ajoute rapidement, tout en agitant, 120 gr. de bromure d'allyle ; on veille à ce que la température reste à 30-34° et on agite encore 2 H.30. La masse réactionnelle a pris une couleur brun sombre. On hydrolyse sur glace et après décantation, on lave au bicarbonate de sodium et à l'eau. On chasse le benzène à la colonne Hempel et après fractionnement sous vide on obtient 96 gr. de produit distillant à 107-109° sous 16 m/m.

Rendement : 50%.

2- Essai de préparation de la (phényl-2, propyl)-2 cyclopentanone

Dans un ballon de 2 litres à 2 tubulures latérales avec agitation mécanique, boule à brome et réfrigérant ascendant prolongé par un absorbeur à ammoniac, on place : 700 cm³ de toluène sec et 21 gr. d'amidure de sodium. 78 gr. de carbéthoxy-2 cyclopentanone sont alors ajoutés goutte à goutte. On élève ensuite la température et on chauffe 1 H.30 à reflux. Dès que le dégagement d'ammoniac est terminé, on ajoute d'un seul coup 104 gr. de β-bromoisopropylbenzène, puis on chauffe 28 heures à reflux au bain de sable tout en agitant. Après traitement on récupère seulement les réactifs.

Il semble que l'atome de brome, du fait qu'il est porté par une chaîne ramifiée, ait perdu toute sa mobilité.

3 - CONDENSATIONS AVEC 1'ALLYL-2 METHYL-4 CYCLOHEXANONE

a) allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone - benzène

Réactifs : allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone : 40 gr.
 chlorure d'aluminium : 42 gr.
 benzène : 250 cm₃

L'opération est effectuée entre 25 et 30° ; on obtient 43 gr. de produit bouillant à 154-156° sous une pression de 7 m/m.

Rendement : 72%.

(phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

liquide ; E₇ = 155° ; D₄^{I8} = 0,986 ; n_D^{I8} = 1,5179

R.M. observée : 70,68 ; R.M. calculée : 70,30.

Semicarbazone - Elle se forme très lentement, des produits visqueux précipitent en même temps et rendent sa purification très laborieuse. Recristallisée jusqu'à point de fusion constant dans l'alcool à 60% elle fond à 194°.

C ₁₇ H ₂₅ ON ₃ -	calculé	trouvé
	N% : 14,63	N% : 14,61

b) allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone -toluène

Réactifs : allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone : 50 gr.
 chlorure d'aluminium : 52,5 gr.
 toluène : 375 cm₃

Après avoir conduit l'opération à 23-27°, on obtient 59 gr. d'un produit bouillant à 168-172° sous une pression de 7 m/m.

Rendement : 74,1%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

liquide ; E₇ = 169° ; D₄^{I8} = 0,981 ; n_D^{I8} = 1,5218

R.M. observée : 75,86 ; R.M. calculée : 74,92.

Nous n'avons pas réussi à obtenir de dérivés cristallisés de cette cétone.

$C_{17}H_{24}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 83,60	C% : 82,74
		H% : 9,83	H% : 9,76

c) allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone - para xylène

Réactifs :	allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	: 30 gr.
	chlorure d'aluminium	: 31,5 gr.
	para xylène	: 275 cm ₃

La réaction est effectuée entre 20 et 28° ; on obtient 38 gr. d'un produit bouillant à 190-192° sous 6m/m.

Rendement : 74%.

(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

liquide très visqueux ; $E_6 = 191^\circ$; $n_D^{20} = 1,5221$.

Aucun dérivé cristallisé n'a pu être obtenu.

$C_{18}H_{26}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 83,72	C% : 82,39
		H% : 10,07	H% : 9,78

d) allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone - cumène

Réactifs :	allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	: 30 gr.
	chlorure d'aluminium	: 31,5 gr.
	cumène	: 300 cm ₃

Après avoir réalisé la condensation à 25°, on obtient 15 gr. de produit distillant à 230-236° sous 6 m/m. Ce palier relativement étendu contraste avec ceux généralement observés jusqu'alors. Le cumène présente donc bien une réactivité moindre que celle des hydrocarbures déjà utilisés dans ce travail.

Rendement : 28%.

(isopropyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

liquide visqueux ; $E_6 = 230^\circ$; $n_D^{19} = 1,5140$

Ne donne pas de dérivé cristallisé.

$C_{19}H_{28}O$ -	calculé	trouvé
	C% : 83,82	C% : 83,72
	H% : 10,65	H% : 10,49

4 - CONDENSATIONS AVEC 1'ALLYL-2 METHYL-5 CYCLOHEXANONE

a) allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone - benzène

Réactifs : allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone : 30 gr.
 chlorure d'aluminium : 33 gr.
 benzène : 180 cm₃.

La réaction est effectuée à $20-25^\circ$; on obtient 21 gr. d'un produit bouillant à 169° sous une pression de 11 m/m.

Rendement : 45%.

(phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone

liquide ; $E_{II} = 169^\circ$; $D_4^{22,5} = 0,983$; $n_D^{22,5} = 1,5162$

R.M. observée : 70,60 ; R.M. calculée : 70,30.

$C_{16}H_{22}O$ -	calculé	trouvé
	C% : 83,47	C% : 83,29
	H% : 9,56	H% : 9,52.

b) allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone - toluène

Réactifs : allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone : 30 gr.
 chlorure d'aluminium : 33 gr.
 toluène : 200 cm₃

Durant l'opération on maintient la température à $23-28^\circ$. On obtient par distillation 30 gr. de produit bouillant à $187-190^\circ$ sous 12 m/m.

Rendement : 62,3%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone

liquide ; $E_{I2} = 188^\circ$; $D_4^{22,5} = 0,989$; $n_D^{22,5} = 1,5238$

R.M. observée : 75,7 ; R.M. calculée : 74,96

$C_{17}H_{24}O$	calculé	trouvé
	C% : 83,60	C% : 84,89
	H% : 9,83	H% : 9,88

Ne donne pas de dérivé cristallisé.

c) allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone - para xylène

Réactifs : allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	:	40 gr.
chlorure d'aluminium	:	44 gr.
para xylène	:	250 cm ₃

L'opération est menée à 23-28°, après distillation on obtient 44 gr. de cétone δ -arylée bouillant à 159-162° sous 2 m/m de pression.

Rendement : 65,8%.

(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone

liquide visqueux ; $E_2 = 160^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5370$

$C_{18}H_{26}O$	- calculé	trouvé
	C% : 83,72	C% : 84,30
	H% : 10,07	H% : 10,06

Ne donne pas de dérivé cristallisé.

R.M. observée : 75,7 ; R.M. calculée : 74,96

$C_{17}H_{24}O$	calculé	trouvé
	C% : 83,60	C% : 84,89
	H% : 9,83	H% : 9,88

Ne donne pas de dérivé cristallisé.

c) allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone - para xylène

Réactifs : allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	:	40 gr.
chlorure d'aluminium	:	44 gr.
para xylène	:	250 cm ₃

L'opération est menée à 23-28°, après distillation on obtient 44 gr. de cétone δ -arylée bouillant à 159-162° sous 2 m/m de pression.

Rendement : 65,8%.

(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone

liquide visqueux ; $E_2 = 160^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5370$

$C_{18}H_{26}O$	- calculé	trouvé
	C% : 83,72	C% : 84,30
	H% : 10,07	H% : 10,06

Ne donne pas de dérivé cristallisé.

5 - CONDENSATION AVEC 1'ALLYL-2 DIMETHYL-3.5
CYCLOHEXANONE

Allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone - para
xylène

La rareté de la matière première nous a conduit à tenter un seul essai de condensation de 1'allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone sur le para xylène, afin d'obtenir par la suite un pentaméthyl-phénanthrène.

Réactifs : allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone : 40 gr.
 chlorure d'aluminium : 42 gr.
 para xylène : 250 cm³

L'opération est conduite entre 26 et 30° et elle nous permet d'obtenir 51 gr. d'un produit bouillant à 144-147° sous une pression de 1 m/m.

Rendement : 79%.

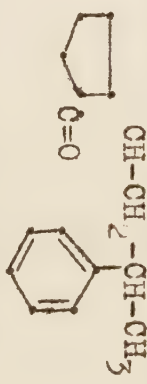
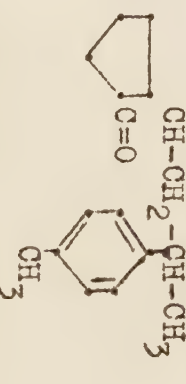
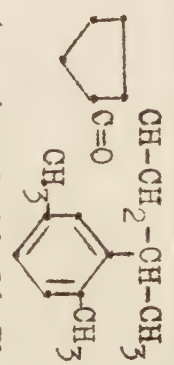
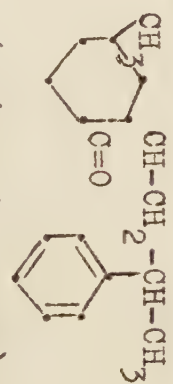
Le rendement semble favorisé par les nombreuses substitutions du cycle cyclohexanique.

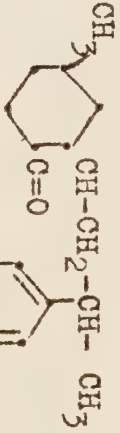
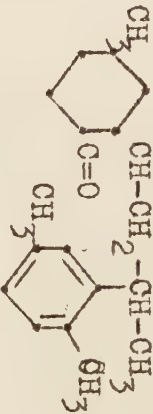
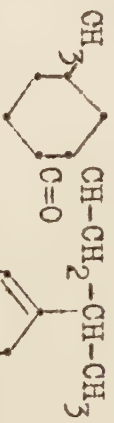
(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 diméthyl-3.5
cyclohexanone

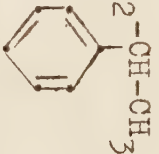
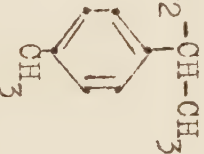
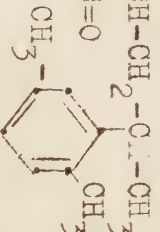
liquide visqueux ; $E_D = 145^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5138$.

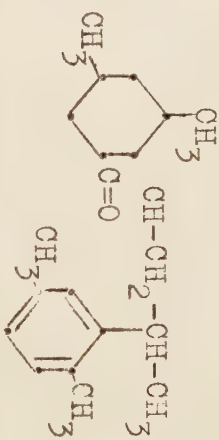
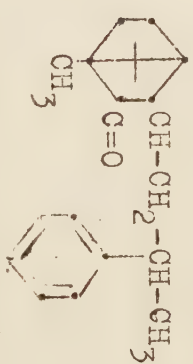
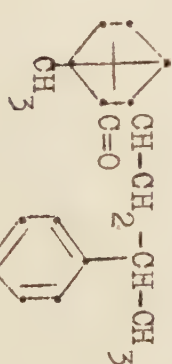
$C_{19}H_{28}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 83,82	C% : 83,80
		H% : 10,29	H% : 9,91

Cette cétone ne donne pas de dérivés cristallisés.

ortho-allylcyclanone	hydrocarbure aromatique	Produit de la réaction	Y%
allyl-2 cyclopentanone	benzène	 CH-CH ₂ -CH-CH ₃ C=O (phényl-2, propyl)-2 cyclopentanone	82%
allyl-2 cyclopentanone	toluène	 CH-CH ₂ -CH-CH ₃ C=O (méthyl-4, phényl-2, propyl)-2 cyclopentanone	77%
allyl-2 cyclopentanone	para xylène	 CH-CH ₂ -CH-CH ₃ C=O (diméthyl-2, 5, phényl-2, propyl)-2 cyclopentanone	70%
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	benzène	 CH-CH ₂ -CH-CH ₃ C=O (phényl-2, propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	72%

ortho-allylcyclohexanone	^{HC} aromatique	Produit de la réaction	R%
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	toluène	 (méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	74, 1
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	para xylène	 diméthyl-2', 5' phényl-2 ₂ - propyl)-2 méthyl-4 cyclohexa- none	74
allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone	cumène	 (isopropyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	28

ortho-allylcyclohexanone	H.C.aromatique	Produit de la réaction	R%
allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	benzène	  (phényl-2 propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	45
allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	toluène	  (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	62,3
allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone	para xylène	  (diméthyl-2:5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	65,8

ortho-allylcyclohexanone	H.C. aromatique	Produit de la réaction	R%
allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone	para xylène	 (diméthyl-2:5' phényl-2₂ propyl)-2 di méthyl-3.5 cyclohexanone	79
allyl-3 camphre	benzène	 (phényl-2₂ propyl)-3 camphre	75
allyl-3 camphre	toluène	 (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 camphre	82

ortho-allylcyclanone	H.C. aromatique	Produit de la réaction	R%
allyl-2 subérone	benzène	 $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{C}=\text{O}$ (phényl-2 ₂ propyl)-2 subérone	I3
allyl-2 subérone	toluène	 $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{C}=\text{O}$ (méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 subérone	I5

6 - CONDENSATION AVEC L'ALLYL-3 CAMPHREa) allyl-3 camphre - benzène

Réactifs : allyl-3 camphre : 38 gr.
 chlorure d'aluminium : 40 gr.
 benzène : 350 cm₃

On maintient durant l'opération la température à 22-30°. On obtient par distillation 40 gr. de cétone bouillant à 168-169° sous 6 m/m.

Rendement : 75%.

(phényl-2₂propyl)-3 camphre

liquide ; $E_6 = 168^\circ$; $D^{22,5}_D = 1,001$; $n^{22,5}_D = 1,5220$
 $(\alpha)^{22}_D = 28^\circ 30'$

R.M. observée : 82,26 ; R.M. calculée : 81,95

$C_{19}H_{26}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 84,44	C% : 84,49
		H% : 9,63	H% : 9,72

Il n'a pas été possible d'obtenir de dérivé cristallisé de cette cétone.

b) allyl-3 camphre - toluène

Réactifs : allyl-3 camphre : 40 gr.
 chlorure d'aluminium : 45 gr.
 toluène : 350 cm₃

La condensation est effectuée à 25-30°. On obtient après distillation 49 gr. d'un produit d'addition bouillant à 163-164° sous une pression de 3 m/m.

Rendement : 82%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 camphre

liquide très visqueux ; $E_3 = 163^\circ$; $n^{17}_D = 1,5250$;
 $(\alpha)^{22}_D = 25^\circ$.

$C_{20}H_{28}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 84,50	C% : 85,21
		H% : 9,82	H% : 9,89

7 - CONDENSATIONS AVEC L'ALLYL-2 SUBERONE

a) allyl-2 subérone -benzène

Réactifs :	allyl-2 subérone	:	40 gr.
	chlorure d'aluminium	:	45 gr.
	benzène	:	250 cm ₃

On opère de façon habituelle à 20-23° ; le chlorure d'aluminium est presque totalement complexé, mais à la distillation on obtient surtout des fractions de tête constituées en majeure partie d'allyl-2 subérone. En définitive, on recueille 10 gr. de produit de condensation bouillant à 185-187° sous 18 m/m.

Rendement : 13%.

(phényl-2₂ propyl)-2 subérone

liquide ; $E_{18} = 185^\circ$; $D_4^{22,5} = 0,985$; $n_D^{22,5} = 1,5199$

R.M. observée : 70,92 ; R.M. calculée : 70,30

$C_{16}H_{22}O$	-	calculé	trouvé
		C% : 83,47	C% : 83,67
		H% : 9,56	H% : 9,62

b) allyl-2 subérone - toluène

Réactifs :	allyl-2 subérone	:	25 gr.
	chlorure d'aluminium	:	26 gr.
	toluène	:	175 cm ₃

L'opération est effectuée à 20-25° ; on obtient à nouveau surtout des fractions de tête et 6 gr. de produit d'addition distillant à 189-190° sous 13 m/m.

Rendement : 15%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 subérone

liquide visqueux ; $E_{13} = 189^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5211$

$C_{17}H_{24}O$

calculé

trouvé

C% : 83,60

C% : 83,88

H% : 9,83

H% : 10,12.

T R O I S I E M E P A R T I E

- - - - -

CYCLODESHYDRATATION DES (ARYL-2₂ PROPYL)-2CYCLANONES

Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones obtenues au cours des condensations précédentes revêtent une importance particulière du fait qu'elles peuvent être cyclodeshydratées pour donner des carbures polynucléaires.

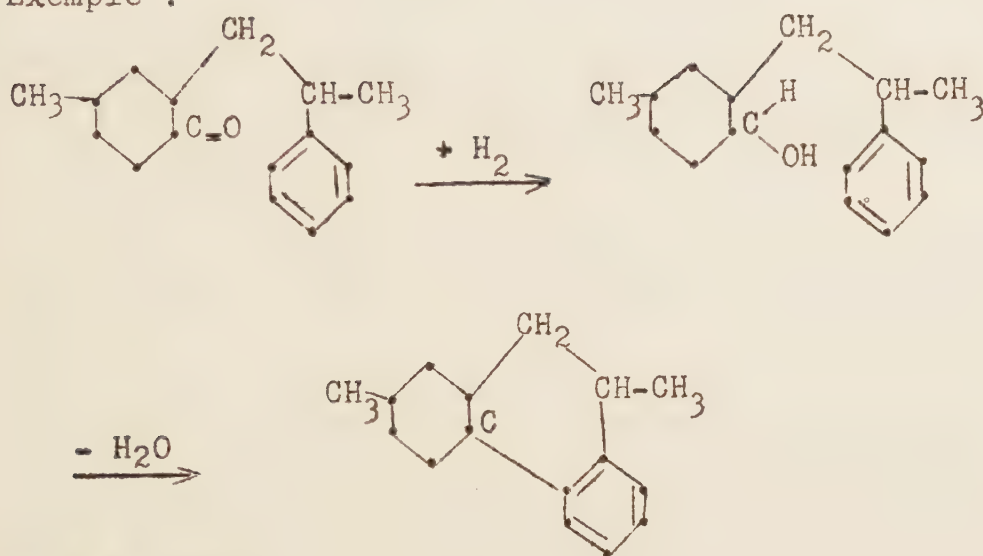
Ce procédé constitue l'un des plus simples mis en oeuvre pour synthétiser les hydrocarbures à noyaux complexes dont de nombreux représentants avaient été mis en évidence dans les goudrons de houille. Le nombre des étapes est réduit et on obtient en général de bons rendements. D'autre part, il est possible d'accéder, avec presque la même facilité, aux dérivés polyalcoylés de chacun des hydrocarbures polycycliques fondamentaux.

La cyclodeshydratation des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones nous renseigne aussi sur la structure des cétones de départ.

Deux méthodes principales sont utilisées pour l'obtention des carbures à noyaux complexes à partir des cyclanones δ -arylées.

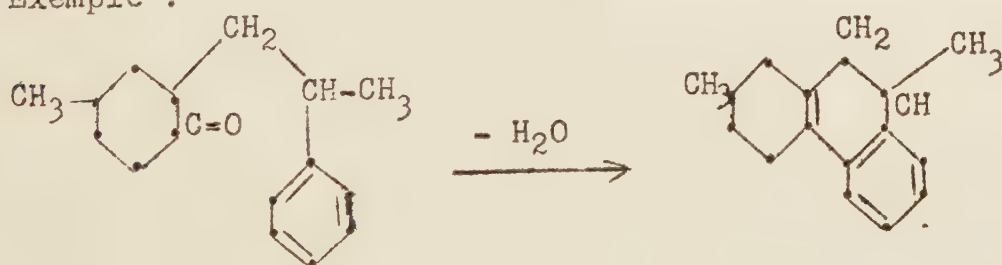
1) La cyclodeshydratation indirecte ou méthode de Bogert qui consiste à cycliser les alcools, obtenus par réduction des cétones de départ. Cette méthode est générale et s'applique à tous les cas que l'on rencontre.

Exemple :



2) La cyclodeshydratation directe ou méthode de Bradsher qui permet de transformer directement les cétones sous l'action de l'acide bromhydrique. Cette méthode plus intéressante est par contre moins générale et nous n'avons pu l'appliquer qu'aux (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones.

Exemple :





A - Cyclodeshydratation indirecte

I - PARTIE THEORIQUE -

a) Préparation des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanols

1)- Choix du procédé

La réduction des cétones en alcools correspondants peut être effectuée par deux méthodes courantes différentes.

La première consiste à traiter, en milieu homogène, la cétone dissoute dans l'alcool ordinaire par un excès de sodium ; dans la deuxième, réalisée en milieu hétérogène, la cétone en solution étherée est soumise à l'action de l'eau et du sodium. Le premier procédé plus énergique a été employé avec succès par M^l. COLONGE et COLLOMB (40) pour réduire quelques (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones. Nous lui avons préféré le second, préconisé par BARDHAN et SENGUPTA (41) pour plusieurs raisons :

- Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones sont des cétones facilement condensables, réduites en milieu homogène et fortement alcalin ; elles risquent de donner des fractions importantes de résidus. En milieu hétérogène et, si en plus, on remplace l'eau par du bicarbonate de sodium, la cétone, quoique toujours soumise à l'action réductrice du sodium, sera soustraite à l'alcalinité.

- Les (aryl-2₂ propyl)-3 camphres donnent des (aryl-2₂ propyl)-3 bornéols qui, soumis à une action réductrice énergique, donnent à leur tour les hydrocarbures saturés correspondants. Il y a donc intérêt à opérer de la façon la plus douce afin de réaliser la réduction sélective.

Dans tous les cas, il faut utiliser un excès de sodium car, l'alcool n'étant pratiquement pas séparable de la cétone par distillation, la transformation doit être complète.

2/- Produits de la réaction

Les (aryl-2, propyl)-2 cyclanols sont des liquides incolores plus visqueux que les cétones correspondantes. Ils ont une odeur assez faible mais caractéristique qui s'atténue en passant des (aryl-2, propyl)-2 cyclopentanols aux (aryl-2, propyl)-2 cyclohexanols pour devenir à peu près nulle chez les (aryl-2, propyl)-3 bornéols. Ces alcools possèdent un point d'ébullition et un indice de réfraction légèrement supérieurs à ceux des cétones, cependant que leur densité est sensiblement moindre.

Ces corps existent au moins sous deux formes isomères : la forme cis et la forme trans. D'autre part, dès qu'apparaissent des substitutions sur le noyau cyclanique le nombre des isomères augmente encore. C'est la raison probable pour laquelle ces corps refusent de cristalliser.

De plus, nous n'avons pu obtenir à partir de ces alcools aucun dérivé cristallisé.

b) Cyclodeshydratation des alcools

1/- Choix du procédé

BOGERT et DAVIDSON (42) ont montré que les alcools arylés traités par de l'acide sulfurique à 85-90%, à 10-15°, donnent lieu à différentes réactions suivant la position respective des noyaux aromatiques et de la fonction alcool.

Pour les alcools α - ou même β -arylés, il y a deshydratation et parfois polymérisation car la fonction est insuffisamment éloignée du noyau. MM. COLONGE et PICHAT (43).

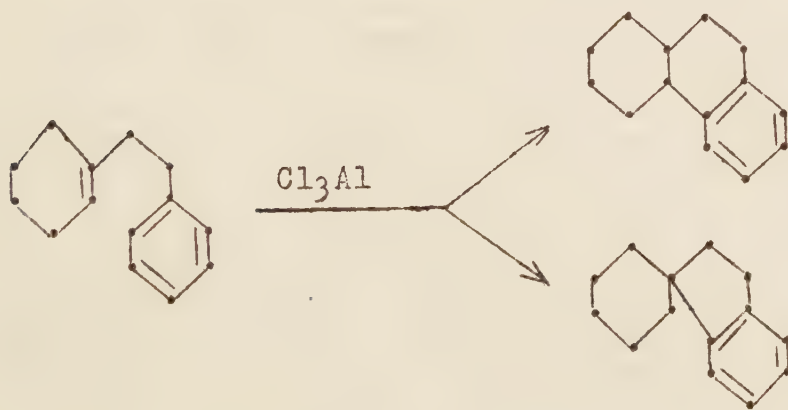
Chez certains alcools β -arylés et chez les alcools δ - et γ -arylés il y a deshydratation, puis cyclisation.

Dans quelques cas particuliers enfin, il peut y avoir successivement deshydratation, isomérisation et cyclisation ; en effet, le phényl-7 heptanol-2 donne la n-tétraline.

Il semble bien qu'au cours de la réaction il y ait deshydratation puis cyclisation car le traitement des hydrocarbures éthyléniques correspondants par l'acide sulfurique conduit aussi aux composés hydroaromatiques attendus.

Mais ces cyclisations ne conduisent pas toujours à des composés bien définis. Des études plus récentes sur la cyclisation de ces hydrocarbures éthyléniques par l'acide sulfurique ont montré une réaction plus complexe. MM. COLONGE et GARNIER (44) ont montré que le méthyl-4 phényl-4 pentène-1 traité par l'acide sulfurique donnait un triméthyl-1.1.3 indane à côté de la diméthyl-1.1 tétraline attendue.

COOK (45) en traitant le β -phényléthyl-cyclohexène par le chlorure d'aluminium a montré qu'il se formait deux individualités différentes, l'octahydrophénanthrène et le spirocyclohexylindane.



Cet auteur a montré aussi que l'on obtenait chez l'octahydrophénanthrène deux isomères bicycliques.

BARDHAN et SENGUPTA (46) qui ont préparé l'octahydrophénanthrène, en utilisant comme agent de déshydratation l'anhydride phosphorique, donnent comme indice de réfraction sensiblement la même valeur que PERLMANN (47) qui a utilisé l'acide sulfurique. Par conséquent, les réactions avec les deux différents deshydratants semblent similaires.

MM. COLONGE et COLLOMB (48) ont rencontré des difficultés en traitant par l'acide sulfurique les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanols portant des substitutions sur le noyau aromatique. En effet, la réaction a tendance à évoluer vers la sulfonation et une réduction de la concentration en acide sulfurique rend la transformation incomplète.

Pour esquiver cet inconvénient, nous avons remplacé l'acide sulfurique par l'anhydride phosphorique.

Afin de montrer que la cyclisation s'est bien effectuée sur le carbone aromatique en ortho de la chaîne primitive, nous avons, dans quelques cas types, soumis l'hydrocarbure à l'oxydation permanganique ; nous avons bien obtenu comme prévu de l'acide ortho-phtalique.

2/- Produits de la réaction

Les hydrocarbures obtenus sont des liquides incolores, plus fluides que les alcools de départ. Si on les compare aux (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanols, leur point d'ébullition est nettement inférieur ; par contre, leur indice de réfraction est plus élevé. A l'exception des tétrahydrobenzindanes ils sont peu odorants.

Ils portent en général un ou plusieurs substituants sur le cycle hydrogéné, ce qui rend possible la présence de nombreux isomères baeyriens. En plus, nous pouvons obtenir des dérivés spiraniques chez qui l'isomérisation baeyerienne ne peut être exclue.

Ces corps, à structure semi-cyclanique et semi-aromatique, ne donnent aucun dérivé cristallisé avec l'acide picrique.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE -

a) Préparation des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanols

1/- Mode opératoire

Dans un ballon d'un litre à 2 tubulures latérales, avec agitation mécanique, boule à brome et réfrigérant ascendant, on place 1/7 de mole d'(aryl-2₂ propyl)-2 cyclanone en solution dans 200 cm₃ d'éther ordinaire ; dans la boule à brome se trouvent 150 cm₃ d'eau.

On agite et, pendant que l'eau tombe goutte à goutte, on introduit par le haut du réfrigérant 30 gr. de sodium découpés en petites lamelles très minces ; la durée d'addition du sodium est d'environ 2 H.30, pendant ce temps l'éther bout doucement. On agite encore durant 1 heure puis lorsque tout le sodium a disparu on décante, on lave à l'eau acidulée puis à l'eau pure et on sèche sur carbonate de potassium.

Après évaporation du solvant, le produit est distillé sous pression réduite.

2/- Réduction des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones

En raison de la condensation facile des cétones on remplace l'eau par une solution de bicarbonate de sodium afin de conférer au milieu réactionnel une alcalinité moindre.

(X) Réduction de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Réactifs :	(phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone :	30 gr.
	sodium :	30 gr.
	éther ordinaire :	200 cm ₃
	solution à 10% de bicarbonate de Na :	150 cm ₃

On obtient après traitement 24 gr. de produit distillant à 161-164° sous 11 m/m.

Rendement : 80%.

(phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol

liquide, $E_{11} = 163$; $D_4^{22,5} = 1,005$; $n_D^{22,5} = 1,5274$

R.M. observée : 62,31 ; R.M. calculée : 62,69

$C_{14}H_{20}O$ -	calculé	trouvé
	C% : 82,35	C% : 83,06
	H% : 9,80	H% : 9,79

P) Réduction de 1a (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone :	30 gr.
sodium	: 28 gr.
éther ordinaire	: 200 cm ₃
solution de bicarbonate de sodium	: 150 cm ₃

On obtient 22 gr. d'alcool distillant à 180-182° sous une pression de 15 m/m.

Rendement : 73%.

(méthyl-4' phényl-2₂propyl)-2 cyclopentanol

liquide, $E_{15} = 182^\circ$; $D_4^{17,5} = 1,000$; $n_D^{17,5} = 1,5288$

R.M. observée : 67,14 ; R.M. calculée : 67,31.

$C_{15}H_{22}O$	calculé	trouvé
	C% : 82,70	C% : 82,93
	H% : 10,09	H% : 10,11

X) Réduction de 1a (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Réactifs : (diméthyl-2'.5'phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone :	40 gr.
sodium	: 37 gr.
éther ordinaire	: 240 cm ₃
solution de bicarbonate de sodium	: 150 cm ₃

On recueille 31 gr. d'alcool distillant à 155-156° sous une pression de 5 m/m.

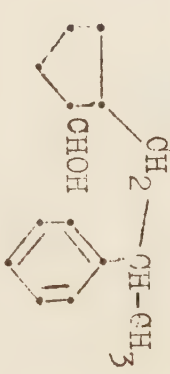
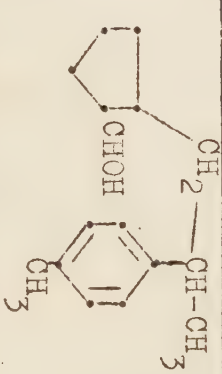
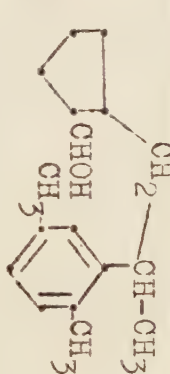
Rendement : 76%.

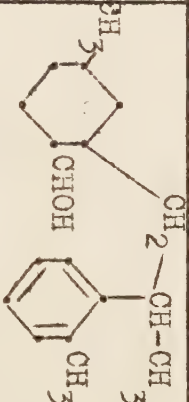
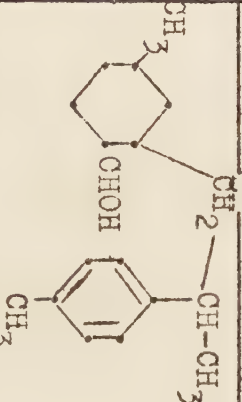
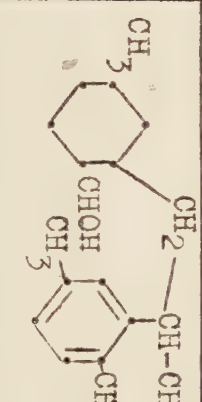
(diméthyl 2'.5'phényl-2₂propyl)-2 cyclopentanol

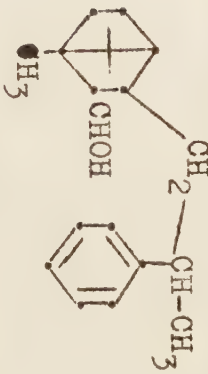
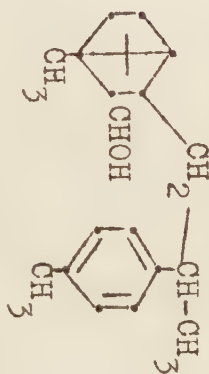
liquide , $E_5 = 156^\circ$; $D_4^{24^\circ} = 0,998$; $n_D^{24^\circ} = 1,5310$

R.M. observée : 72,56 ; R.M. calculée : 72,50

$C_{16}H_{24}O$	calculé	trouvé
	C% : 82,75	C% : 84,35
	H% : 10,34	H% : 10,30

cétones de départ	produits de la réaction	R%
(phényl-2 propyl)-2 cyclopentanone	 (phényl-2₂propyl)-2 cyclopentanol	80
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone	 (méthyl-4' phényl-2₂propyl)-2 cyclopentanol	73
(diméthyl-2:5' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone	 (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol	76

cétones de départ	produits de la réaction	R%
(phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 (phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanol	75
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	83,3
diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	77,1

cétones de départ	produits de la réaction	R%
(phényl-2 ₂ propyl)-3 camphre	 (phényl-2₂ propyl)-3 bornéol	95
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-3 camphre	 (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 bornéol	90

3) Réduction des (phényl-2₂ propyl)-2 cyclohexanonesa) Réduction de la (phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

Réactifs : (phényl-2₂propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone: 30gr.
 sodium : 28gr.
 éther ordinaire : 200cm₃
 eau : 150cm₃

On obtient 23 gr. d'un produit distillant à 173-175° sous une pression de 10 m/m.

Rendement : 75%.

(phényl-2₂propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol

liquide, $E_{10} = 174^\circ$; $n_D^{18^\circ} = 1,5228$

C ₁₆ H ₂₄ O	calculé	trouvé
	C% : 82,75	C% : 82,72
	H% : 10,34	H% : 10,32

b) Réduction de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4
 cyclohexanone : 25 gr.
 sodium : 23 gr.
 éther ordinaire : 200 cm₃
 eau : 150 cm₃

Après traitement on recueille 21 gr. de produit distillant à 175-178° sous 8 m/m.

Rendement : 83,3%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol

liquide très visqueux, $E_g = 176^\circ$; $n_D^{18^\circ} = 1,5255$

C ₁₇ H ₂₆ O	calculé	trouvé
	C% : 82,82	C% : 80,17
	H% : 10,57	H% : 10,61

3) Réduction de la (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4
 cyclohexanone : 27 gr.
 sodium : 24 gr.
 éther : 200 cm₃
 eau : 150 cm₃

La distillation nous donne 21 gr. de produit bouillant à 179-183° sous une pression de 5 m/m.

Rendement : 77,1%.

(diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol

liquide très visqueux, $E_5 = 180^\circ$; $n_D^{20} = 1,5246$

$C_{18}H_{28}O$	calculé	trouvé
	C% : 83,07	C% : 81,92
	H% : 10,76	H% : 10,52

4) Réduction des (aryl-2₂ propyl)-3 camphres

(1) Réduction du (phényl-2₂ propyl)-3 camphre

Réactifs : (phényl-2₂ propyl)-3 camphre : 40 gr.
 sodium : 35 gr.
 éther ordinaire : 250 cm₃
 eau : 200 cm₃

On obtient à la distillation 38 gr. du bornéol correspondant bouillant à 173-176° sous 6 m/m.

Rendement : 95%.

(phényl-2₂ propyl)-3 bornéol

liquide, $E_6 = 175^\circ$; $D_4^{22,7} = 0,991$; $n_D^{22,7} = 1,5255$

$(\alpha)_D^{22} = 7^\circ 20'$

R.M. observée : 83,93 ; R.M. calculée : 84,15

$C_{17}H_{26}O$	calculé	trouvé
	C% : 83,82	C% : 83,85
	H% : 10,29	H% : 10,28

c) Réduction du (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 camphre

Reactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 camphre: 40 gr.
 sodium : 37 gr.
 éther ordinaire : 250 cm₃
 eau : 200 cm₃

On recueille 35 gr. de produit bouillant à 173-174° sous 4 m/m. de pression.

Rendement : 90%.

(méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-3 bornéol

liquide visqueux, $E_4 = 174^\circ$; $n_D^{17,1} = 1,5293$;

$(1 \times)_D^{22} = 6^\circ 10'$

$C_{20}H_{30}O$	calculé	trouvé
	C% : 83,91	C% : 84,42
	H% : 10,49	H% : 10,50

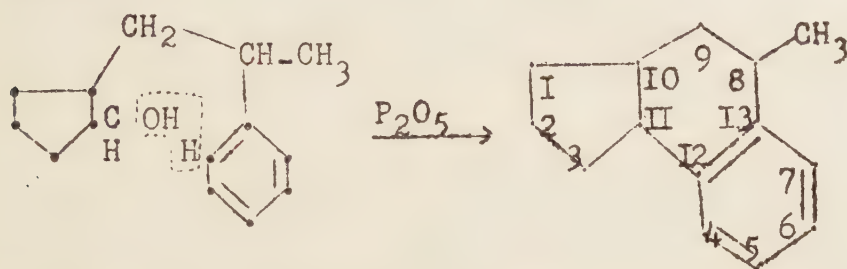
b) Cyclodeshydratation des (arylpropyl)cyclanols

1/- Mode opératoire

Dans un ballon avec colonne Vigreux de 50, on place 20 gr. de l'arylpropylcyclanol à cycliser et sensiblement le même poids, c'est à dire 20 gr. d'anhydride phosphorique. On réalise un vide compris entre 20 et 30 m/m puis on chauffe à reflux, sans toutefois distiller, durant 30 à 40 minutes. On hydrolyse à l'eau avec de grandes précautions, car il y a beaucoup d'anhydride en excès. Le carbure est alors extrait à l'éther, (la solution obtenue présentant une fluorescence bleue) on lave, puis on sèche sur carbonate de potassium anhydre. On chasse le solvant et l'on fractionne sous pression réduite.

2/- Synthèse de quelques tétrahydrobenzindanes

α) Préparation du méthyl-8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane



Réactifs : (phényl-2,2 propyl)-2 cyclopentanol : 10 gr.
 anhydride phosphorique : 10 gr.

On recueille 6 gr. d'hydrocarbure bouillant à 146-149° sous une pression de 23 m/m.

Rendement : 60%.

méthyl-8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

liquide, $E_{23} = 147^\circ$; $D_4^{23} = 0,985$; $n_D^{23} = 1,5427$

R.M. observée : 59,48 ; R.M. calculée : 58,85

C H	-	calculé	trouvé
14	18		
		C% : 90,32	C% : 90,13
		H% : 9,68	H% : 9,54

Oxydation permanganique - 5 gr. de méthyl-8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane sont placés dans 600 cm³ d'eau. On ajoute 45 cm³ de soude à 36° Baumé puis on chauffe à reflux. On introduit par petites portions 51 gr. de permanganate de potassium (une fois et demi la quantité théorique). Après 26 heures de chauffage on achève de décolorer la solution par l'addition d'un peu d'alcool. On filtre le liquide encore chaud et on lave plusieurs fois le gâteau de bioxyde de manganèse à l'eau chaude. On mélange le filtrat et les eaux de lavage et on concentre jusqu'à 100 cm³. On acidifie à l'acide chlorhydrique jusqu'à virage au bleu du rouge Congo ;

on extrait à l'éther, on lave à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant on obtient un précipité cristallin.

Un échantillon de ce précipité est mis à bouillir 5 minutes avec 2 cm₃ d'acide sulfurique concentré et 0,1 gr. de résorcine. On verse dans 50 cm₃ d'eau alcalinisés à la soude. On obtient une fluorescence verte très intense qui persiste après de nombreuses dilutions.

On se trouve donc en présence d'acide ortho-phthalique ; la cyclisation s'est donc bien effectuée comme prévu avec l'hydrogène situé en ortho sur le noyau benzénique. Cependant la présence d'un peu de dérivé spiranique n'est pas exclue.

B) Préparation du diméthyl-5.8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol : 25 gr.
anhydride phosphorique : 25 gr.

On recueille 12 gr. de produit bouillant à 146-155° sous une pression de 11 m/m.

Rendement 52%.

Diméthyl-5.8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

liquide, $E_D^{24} = 150^\circ$; $D_4^{24} = 0,982$; $n_D^{24} = 1,5430$

R.M. observée : 64,1 ; R.M. calculée : 65,66

$C_{17}H_{20}$ -	calculé	trouvé
	C% : 90	C% : 87,88
	H% : 10	H% : 9,78

C) Préparation du triméthyl-4.7.8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2
cyclopentanol : 30 gr.
anhydride phosphorique : 30 gr.

On recueille 21 gr. d'hydrocarbure bouillant à 126-128° sous une pression de 5 m/m.

Rendement : 75%.

Triméthyl-4.7.8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

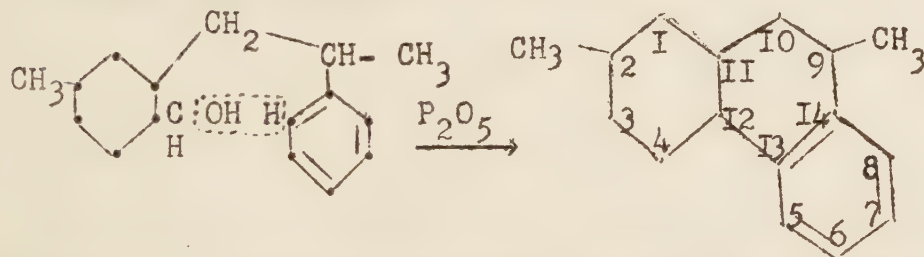
liquide, $E_5 = 128^\circ$; $D_4^{24^\circ} = 0,994$; $n_D^{24^\circ} = 1,5505$

R.M. observée : 68,46 ; R.M. calculée : 70,27

$C_{16}H_{22}$ -	calculé	trouvé
	C% : 89,72	C% : 89,11
	H% : 10,28	H% : 10,17

3 - Synthèse de quelques octahydrophénanthrènes

(X) Préparation du diméthyl-2.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène



Réactifs : (phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol : 18 gr.
 anhydride phosphorique : 12 gr.

La réaction nous permet d'obtenir 10 gr. d'hydrocarbure bouillant à 143-145° sous une pression de 6 m/m.

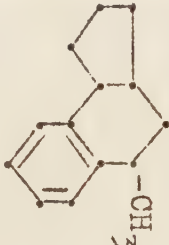
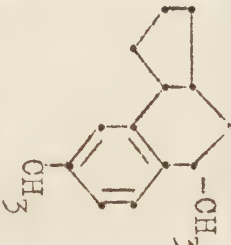
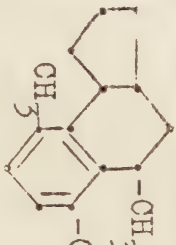
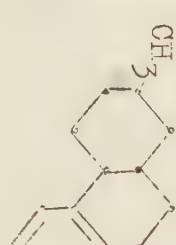
Rendement : 60%.

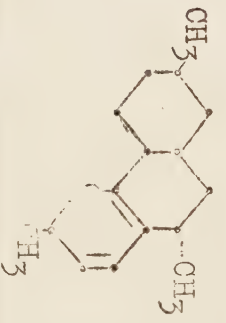
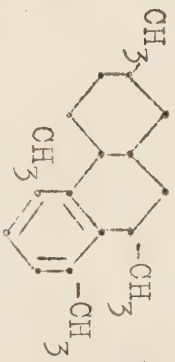
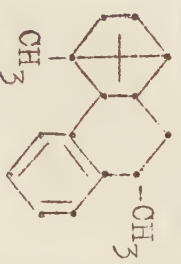
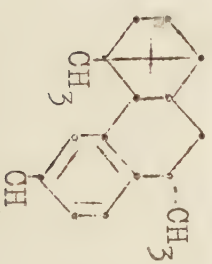
Diméthyl-2.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

liquide, $E_6 = 144^\circ$; $D_4^{18^\circ} = 0,962$; $n_D^{18^\circ} = 1,5328$

R.M. observée : 68,95 ; R.M. calculée : 68,07

$C_{16}H_{22}$ -	calculé	trouvé
	C% : 89,72	C% : 89,45
	H% : 10,28	H% : 10,26

alcools de départ	produits de la réaction	R%
(phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanol	 méthyl-8 tétrahydro -8.9.10.11 benzindane	60
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanol	 diméthyl-5.8 tétrahydro -8.9.10.11 benzindane	52
(diméthyl-2'.5' phényl -2 ₂ propyl)-2 cyclopentanol	 triméthyl-4.7.3 tétrahydro -8.9.10.11 benzindane	75
(phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclonexanol	 diméthyl-1.2.9 octahydro- 1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	60

alcools de départ	produits de la réaction	R%
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	 triméthyl-2.6.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	65
(diméthyl-2'.5'phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	 tétraméthyl-2.5.8.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	40
(phényl-2 ₂ propyl)-3 bornéol	 diméthyl-4.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	62,5
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-3 bornéol	 triméthyl-4.6.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	80

Cet hydrocarbure a pu être deshydrogéné en diméthyl-2.9 phénanthrène déjà synthétisé, ce qui démontre sa constitution.

β) Préparation du triméthyl-2.6.9. octahydro-I.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4
 cyclohexanol : 16,5 gr.
 anhydride phosphorique : 11 gr.

On recueille 10 gr. de produit bouillant à 156-160° sous une pression de 7 m/m.

Rendement : 65%.

Triméthyl-2.6.9. octahydro-I.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

liquide, $E_7 = 158^\circ$; $D_4^{18} = 0,964$; $n_D^{18} = 1,5354$

R.M. observée : 73,55 ; R.M. calculée : 72,71.

$C_{17}H_{24}$	-	calculé	trouvé
		C% : 89,47	C% : 87,74
		H% : 10,53	H% : 10,03

γ) Préparation du tétraméthyl-2.5.8.9. octahydro-I.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2
 méthyl-4 cyclohexanol : 15 gr.
 anhydride phosphorique : 10 gr.

La distillation nous permet d'obtenir 6 gr. d'hydrocarbure bouillant à 153-156° sous 4 m/m. de pression.

Rendement : 40%.

Tétraméthyl-2.5.8.9 octahydro-I.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

liquide visqueux ; $E_4 = 155^\circ$; $n_D^{19,5} = 1,5400$

$C_{18}H_{26}$ -	calculé	trouvé
	C% : 89,25	C% : 88,79
	H% : 10,75	H% : 10,60

g) Préparation du diméthyl-4.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

Réactifs : (phényl-2₂ propyl)-3 bornéol : 12 gr.
anhydride phosphorique : 10 gr.

Après traitement on recueille 7 gr.
d'hydrocarbure bouillant à 165-167° sous 7 m/m.

Rendement : 62,5%.

Diméthyl-4.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

liquide, $E_7 = 166^\circ$; $D_{23}^4 = 0,998$; $n_D^{23} = 1,5390$

pas de pouvoir rotatoire.

R.M. observée : 79,76 ; R.M. calculée : 79,74.

$C_{19}H_{26}$ -	calculé	trouvé
	C% : 89,76	C% : 89,02
	H% : 10,24	H% : 10,13

Oxydation permanganique- On place 6 gr. de diméthyl-4.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène dans 600 cm₃ d'eau et 45 cm₃ de soude à 36° Baumé. On chauffe à reflux et on ajoute par petites portions 50 gr. de permanganate de potassium. Après 25 heures d'ébullition on décolore à l'alcool. On filtre et après traitement habituel on obtient un précipité d'acide ortho-phthalique qu'on caractérise par la réaction de la fluorescéine.

La cyclisation s'est donc bien effectuée dans les mêmes conditions que précédemment.

8) Préparation du triméthyl-4.6.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

Réactifs : (méthyl-4' phényl-22 propyl)-3 bornéol : 25 gr.
anhydride phosphorique : 25 gr.

Nous obtenons après distillation 20 gr. d'un hydrocarbure bouillant à 174-175° sous 5 m/m.

Rendement : 80%.

Triméthyl-4.6.9 endoisopropylène-1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

liquide visqueux ; $E_5 = 175^\circ$; $n_D^{17,3} = 1,5410$
pas de pouvoir rotatoire.

$C_{20}H_{18}$ -	calculé	trouvé
	C% : 89,55	C% : 89,00
	H% : 10,45	H% : 10,04

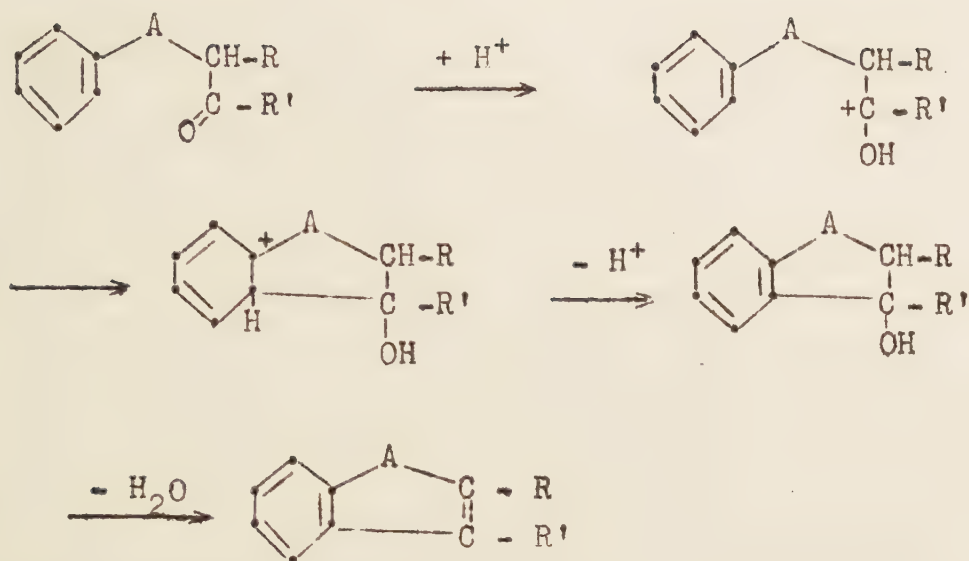
B - Cyclodéshydratation directe

I - PARTIE THEORIQUE -

a) Mécanisme de la réaction

C'est BRADSHER (49) qui, le premier, a mis au point la cyclodéshydratation de certaines cétones en cycles à caractère aromatique.

Dans une étude intitulée : "Cyclodéshydratation aromatique" cet auteur expose les travaux réalisés sur la cyclodéshydratation des arylalcoylcétones. La réaction serait due à l'influence catalytique des protons libérés par l'acide bromhydrique.



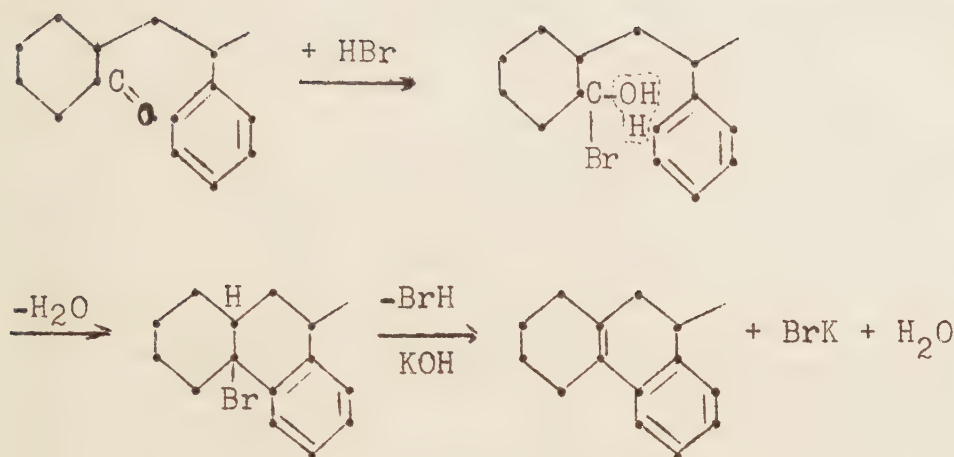
$\text{R}, \text{R}' =$ groupements alcoyles $\text{A} = -\text{C}=\text{C}- ; -\text{O}- ;$
 $-\text{S}- ; -\text{N}=\text{C}- ; -\text{C}=\text{N}- .$

Un proton s'additionnerait à l'oxygène en conférant au carbone cétonique une charge positive. Celui-ci réagirait sur le noyau benzénique qui se reformerait avec départ d'un proton. L'alcool tertiaire se déshydraterait par la suite.

Cette théorie rapproche l'action de l'acide bromhydrique de celle du chlorure d'aluminium qui est lui aussi un générateur de protons. C'est au moyen de ce dernier que certains d'entre nous ont été à même de réaliser des cyclodéshydratations ou $\text{A} = -\text{CH}_2-$ (50, 51, 52) et qui ne sont pas possible avec ^2HBr .

MM. COLONGE et COLLOMB (53) ont déjà étudié le cas qui nous intéresse, d'une part $\text{A} = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$ d'autre part le groupement cétonique est porté par un édifice cyclanique.

Ces auteurs ont opéré en solution acétique et à froid en présence d'acide bromhydrique gazeux et anhydre. Ils ont constaté, après hydrolyse, la présence d'un dérivé bromé, ce qui les a conduit à formuler une nouvelle hypothèse:



La réaction de débromhydratation requiert l'action de la potasse alcoolique.

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode employée par BRADSHER et VINGIELLO (54) puis par VINGIELLO et VAN HOOT (55). Elle consiste à chauffer à l'ébullition durant un temps assez long la cétone solubilisée dans un mélange à composition déterminée d'acide acétique, d'acide bromhydrique azéotropique et d'eau distillée.

Dans un tel milieu contenant de l'eau il semble bien que nous ayons affaire à une réaction catalysée par des protons car le mélange est calculé pour donner à l'acide bromhydrique sa dissociation ionique la plus complète. Nous n'avons pas remarqué, au cours de l'étude des produits de la réaction, la présence de dérivés bromés.

Il semble donc, si l'on opère à froid et en milieu anhydre, que l'alcool tertiaire signalé par BRADSHER soit stable et estérifié par l'acide bromhydrique pour donner naissance à un dérivé bromé encore plus stable. Dans notre cas, il semble qu'à la température où nous opérons (110-120°) cet alcool subisse une déshydratation instantanée pour donner directement l'hydrocarbure cherché.

b) Influence de la structure des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones sur la cyclodéshydratation directe

Nous avons vainement tenté de cyclodéshydrater à froid les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones; dans tous les cas nous avons obtenu seulement des résidus noirâtres à odeur nauséabonde. Sur les différentes réactions suscitées il semble que ce soit celle de la condensation de la cétone sur elle-même qui prédomine.

Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones, à l'exclusion des (aryl-2₂ propyl)-3 camphres, ont été cyclodéshydratées avec succès par le procédé BRADSHER-VINGIELLO ; cependant il semble que ce procédé perde de son efficacité pour les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones portant de nombreux groupements alcoyles sur leurs noyaux. En effet, ces groupements abaissent la solubilité de la cétone dans le milieu réactionnel acétique et aqueux pour augmenter sa miscibilité dans l'hydrocarbure hydro-aromatique formé. Ce dernier semble rassembler au cours de sa précipitation la cétone n'ayant pas réagi et la soustraire ainsi à l'action des réactifs. Le milieu réactionnel hétérogène a tendance à empêcher une transformation complète de la cétone.

Il ne nous a pas été possible de cyclodéshydrater directement les (aryl-2₂ propyl)-3 camphres en hydrocarbures correspondants. Il faut sans doute en chercher la raison dans l'encombrement de la fonction cétone et surtout dans la présence, en α du radical cétonique, d'un groupement méthyle qui, en cette place, inhibe totalement les réactions de ce genre.

c) Produits de la réaction

Les hexahydro-phénanthrènes obtenus sont tous des liquides assez visqueux et incolores. Leur température d'ébullition et leur réfringence sont supérieures à celles des octahydrophénanthrènes correspondants. La présence de plusieurs isomères baeyeriens ici encore est possible.

Ces composés ne donnent pas de dérivés cristallisés avec l'acide picrique en milieu alcoolique.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE -

a) Mode opératoire

Dans un ballon de 1 litre à col rodé, avec réfrigérant ascendant, on place la cétone à cyclodéshydrater et la quantité nécessaire pour la dissoudre du mélange de BRADSHAW (900 cm³ comprennent : 700 cm³ d'acide acétique glacial, 166,4 cm³ d'acide bromhydrique azéotrope et 43,4 cm³ d'eau distillée). On chauffe à reflux, en général au bout de 30 à 45 minutes le liquide commence à troubler et il y a précipitation de l'hydrocarbure en gouttelettes huileuses. On continue l'ébullition durant 15 heures, puis on hydrolyse par un litre d'eau. On extrait l'hydrocarbure par 3 fois 50 cm³ d'éther de pétrole (l'acide acétique est très peu soluble dans l'éther de pétrole) qu'on réunit ; on lave au bicarbonate de sodium et à l'eau ; on sèche sur carbonate de potassium. Après évaporation du solvant on fractionne sous pression réduite.

b) Synthèse de quelques hexahydrophénanthrènes

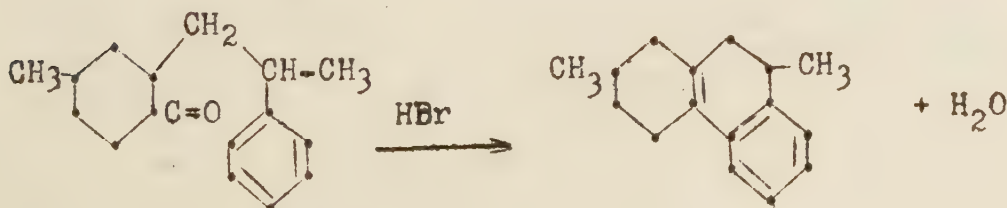
1 - Préparation du diméthyl-2.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (phényl-2₂propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone :

	25 gr.
acide acétique	: 437,5 cm ³
acide bromhydrique azéotrope	: 103,75 cm ³
eau distillée	: 26,75 cm ³

On obtient 16,5 gr. d'hydrocarbure bouillant à 155-158° sous 6 m/m.

Rendement : 70%.



Diméthyl-2,9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_6 = 157^\circ$; $n_D^{18} = 1,003$; $n_D^{18} = 1,5680$

R.M. observée : 69,32 ; R.M. calculée : 67,60.

$C_{16}H_{20}$	-	calculé	trouvé
		C% : 90,56	C% : 90,23
		H% : 9,44	H% : 9,73

2 - Préparation du diméthyl-3,9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (phényl-22propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone :

	26 gr.
acide acétique	: 455 cm ³
acide bromhydrique azéotropique	: 107,9 cm ³
eau distillée	: 27,8 cm ³

On recueille après distillation 19 gr.
d'hydrocarbure bouillant à 164-168° sous 11 m/m. de
pression.

Rendement : 79,2%.

Diméthyl-3,9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_{II} = 165^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5573$

$C_{16}H_{20}$	-	calculé	trouvé
		C% : 90,56	C% : 86,69
		H% : 9,44	H% : 9,45

L'édifice phénanthrénique est stable et très
riche en carbone ; en micro analyse le dosage de
l'hydrogène est bon, par contre celui du carbone se
montre difficile et les résultats obtenus sont nettement
en dessous de la quantité théorique.

3 - Préparation du triméthyl-2.6.9. hexahydro-I.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4
 cyclohexanone : 25 gr.
 acide acétique : 437,5 cm₃
 acide bromhydrique azéotropique : 103,75 cm₃
 eau distillée : 26,75 cm₃

Après traitement et distillation on obtient 18 gr. de produit bouillant à 168-171° sous 6,5 m/m.

Rendement : 77,7%.

Triméthyl-2.6.9. hexahydro-I.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_{6,5} = 169^\circ$; $n_D^{18} = 1,5632$

$C_{17}H_{22}$ -	calculé	trouvé
	C% : 90,26	C% : 86,68
	H% : 9,74	H% : 9,34

4 - Préparation du triméthyl-3.6.9 hexahydro-I.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-5
 cyclohexanone : 26 gr.
 acide acétique : 546 cm₃
 acide bromhydrique azéotropique : 129,5 cm₃
 eau distillée : 33,5 cm₃

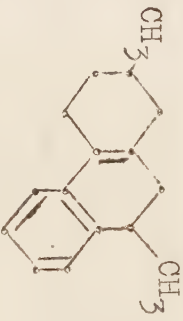
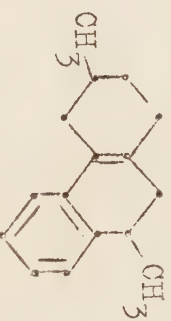
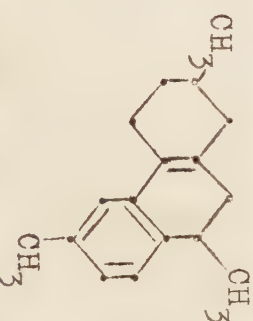
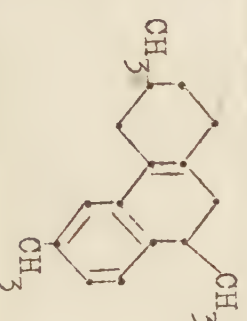
Après distillation on obtient 20 gr. d'hydrocarbure distillant à 180-182° sous une pression de 13 m/m.

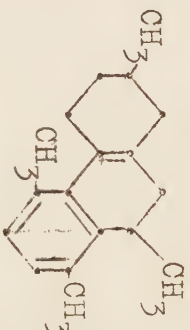
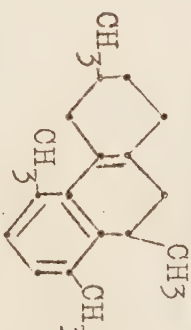
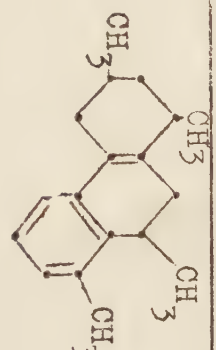
Rendement : 83,2%.

Triméthyl-3.6.9 hexahydro-I.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_{13} = 181^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5590$

$C_{17}H_{22}$ -	calculé	trouvé
	C% : 90,26	C% : 88,10
	H% : 9,74	H% : 9,57.

cétones de départ	Produits de la réaction	R _g
(phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 diméthyl-2.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	70
(phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	 diméthyl-3.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	79,2
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 triméthyl-1-2.6.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	77,7
(méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	 triméthyl-3.6.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	83,2

Cétones de départ	Produits de la réaction	R%
diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	 tétraméthyl-2.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	78,5
(diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	 tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	83,2
(diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 diméthyl-3.5 cyclohexanone	 pentaméthyl-1.3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	80,3

5 - Préparation du tétraméthyl-2.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2
 méthyl-4 cyclohexanone : 26 gr.
 acide acétique : 546 cm₃
 acide bromhydrique aqueux : 128,3 cm₃
 eau distillée : 33,4 cm₃

On recueille 19 gr. de produit bouillant à 162-164° sous 2,5 m/m.

Rendement : 78,5%.

Tétraméthyl-2.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide visqueux, $E_{2,5} = 163^\circ$; $n_D^{19,5} = 1,5407$.

$C_{18}H_{24}$	calculé	trouvé
	C% : 90	C% : 34,59
	H% : 10	H% : 9,68

6 - Préparation du tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2
 méthyl-5 cyclohexanone : 31 gr.
 acide acétique : 1092 cm₃
 acide bromhydrique azéotropique : 258 cm₃
 eau distillée : 67 cm₃

On recueille après distillation 24 gr. de produit bouillant à 150-154° sous 1 m/m de pression.

Rendement : 83,2%.

Tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_I = 152^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5370$

$C_{18}H_{24}$ - calculé

trouvé

C% : 90

C% : 85,68

H% : 10

H% : 10,00

On remarque que l'indice est anormalement bas ce qui nous conduit à penser que la cyclodéshydratation n'a pas été complète. Par spectrographie infrarouge on a remarqué que les bandes d'absorption du groupement cétonique sont très marquées.

7 - Préparation du pentaméthyl-1.3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

Réactifs : (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2

diméthyl-3.5 cyclohexanone : 36 gr.

acide acétique : 1092 cm₃

acide bromhydrique azéotropique : 258 cm₃

eau distillée : 67 cm₃

On recueille 27 gr. d'un produit bouillant à 148-152° sous une pression de 2 m/m.

Rendement : 80,3%.

Pentaméthyl-1.3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène

liquide, $E_D = 150^\circ$; $n_D^{22,5} = 1,5279$

$C_{19}H_{26}$ - calculé

trouvé

C% : 89,76

C% : 86,00

H% : 10,24

H% : 10,19

La valeur de l'indice se trouve aussi anormalement basse.

Q U A T R I E M E P A R T I E

OBTENTION DES HYDROCARBURES PHENANTHRENIQUES

A - Partie théorique

1 - Considérations générales-

COOK et HEWETT (56) ont tenté sans grand succès la déshydrogénation du tétrahydro-8.9.10.11 benzindane par le sélénium. En effet, ces auteurs n'ont obtenu que des quantités insignifiantes de benzindane. Devant cet échec, nous avons seulement tenté d'effectuer la déshydrogénation des hydrophénanthrènes, opération qui a déjà souvent été signalée.

Mais il ressort des nombreux travaux de nos prédécesseurs que le cycle phénanthrénique est assez délicat et qu'il faut opérer dans des conditions précises.

Nous avons effectué ces déshydrogénations en présence de soufre qui permet en général de travailler à température plus basse que le sélénium. La quantité utilisée doit correspondre exactement à celle prévue par la théorie ; un défaut de soufre rend la réaction incomplète, et, à la distillation nous retrouvons de l'hydrocarbure hydroaromatique dont la séparation du dérivé cherché est toujours délicate. Par contre, si l'on ajoute du soufre en excès on augmente considérablement la quantité des produits goudronneux.

L'élévation de température doit être progressive et ne jamais dépasser 220°.

La déshydrogénation est plus facile chez les hexahydrophénanthrènes que chez les octahydrophénanthrènes.

Nous avons remarqué que les produits les moins alcoylés donnaient de meilleurs rendements et surtout moins de résidus. En principe la déshydrogénation devrait s'effectuer dans les mêmes conditions chez les uns et les autres car souvent la plupart des substitutions sont portées par un cycle entièrement aromatique, mais il semble qu'en présence de soufre il y ait des réactions de condensations entre plusieurs molécules hydrocarbonées.

Il ne nous a pas été possible de déshydrogéner les octahydrophénanthrènes résultant de la cyclisation des (aryl-2₂ propyl) bornéols.

2 - Produits de la réaction -

Ce sont en général des produits blancs, cristallisés et à point de fusion relativement bas. L'obtention de ces corps à l'état cristallisé est souvent délicate et nécessite parfois une purification par l'intermédiaire des picrates.

Ces derniers sont préparés en soumettant l'hydrocarbure à l'acide picrique en milieu alcoolique anhydre.

B - Partie expérimentale

1 - Mode opératoire -

Dans un ballon de 150 à fond rond et col large muni d'une gaine thermométrique et d'un barboteur à hydrogène sulfuré branché sur l'extérieur, on place 15 gr. d'hydrocarbure hydroaromatique et la quantité théorique de soufre. On chauffe au bain d'huile et dès 180° de l'hydrogène sulfuré commence à se dégager. On élève progressivement, durant trois heures de chauffage, la température de 180 à 210° avec une pointe en fin d'opération à 220°.

On distille sous pression réduite : un peu de soufre passe en tête avec l'hydrocarbure non transformé. On arrête la distillation de la fraction intéressante dès que le distillat prend une couleur rougeâtre.

2 - Déshydrogénation de quelques octahydrophénanthrènes -

a) Obtention du diméthyl-2.9 phénanthrène

Réactifs : diméthyl-2.9 octahydro-I.2.3.4.9.I0.II.I2
 phénanthrène : 10 gr.
 soufre en fleur : 6 gr.

On obtient par distillation 2 gr. d'un produit bouillant à 160-165° sous une pression de 3 m/m.

Rendement : 20%.

On a pu faire le picrate qui fond après recristallisation à 138°. C'est bien le point de fusion donné par HAWORTH qui le premier a préparé le diméthyl-2.9 phénanthrène par une autre méthode (57). Nous avons d'ailleurs obtenu cet hydrocarbure dans de bien meilleures conditions en déshydrogénant le diméthyl-2.9 hexahydro-I.2.3.4.9.I0 phénanthrène.

b) Essai d'obtention du diméthyl-4.9 isopropyl-I phénanthrène

Réactifs : diméthyl-4.9 endoisopropylène-I.4 octahydro-
 I.2.3.4.9.I0.II.I2 phénanthrène : 20 gr.
 soufre en fleur : 10 gr.

On obtient par distillation 8 gr. d'un liquide qui passe sensiblement en palier à 172-175° sous une pression de 4 m/m.

Ce liquide refuse de cristalliser ; traité par l'acide picrique il n'y a formation d'aucun dérivé cristallisé. Par conséquent, il nous est impossible de nous prononcer sur les résultats de cette déshydrogénation.

3 - Déshydrogénation des hexahydrophénanthrènes -

a) Obtention du diméthyl-2.9 phénanthrène

Réactifs : diméthyl-2.9 hexahydro-I.2.3.4.9.10
 phénanthrène : 10 gr.
 soufre en fleur : 4,6 gr.

On recueille 6 gr. de produit bouillant à 150-160° sous une pression de 2,5 m/m. Après quelques temps d'abandon le produit cristallise. Recristallisé jusqu'à point de fusion constant dans l'alcool méthylique, il fond à 55°.

Rendement : 61,75%.

Picrate - 0,908 gr. d'acide picrique en solution dans 6 cm³ d'alcool absolu sont mélangés à chaud avec 1 gr. d'hydrocarbure brut en solution dans 4 cm³ du même alcool. Il y a aussitôt prise en masse. Recristallisé jusqu'à point de fusion constant dans l'alcool absolu, il se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 138°.

HAWORTH indique : hydrocarbure F = 56°
 picrate F = 138°.

b) Obtention du diméthyl-3.9 phénanthrène

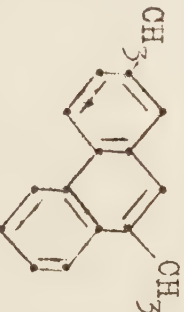
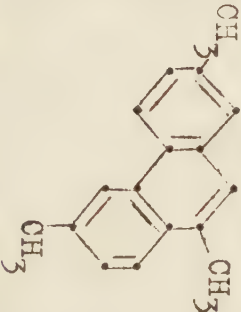
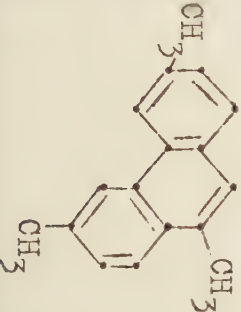
Réactifs : diméthyl-3.9 hexahydro-I.2.3.4.9.10
 phénanthrène : 15 gr.
 soufre en fleur : 6,8 gr.

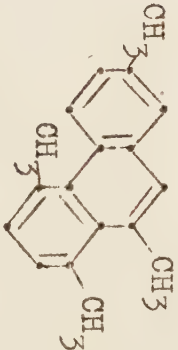
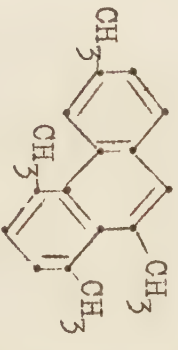
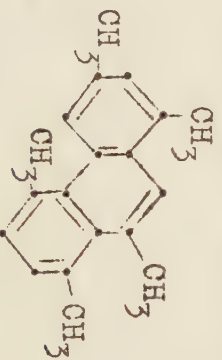
On obtient 7 gr. d'hydrocarbure bouillant à 144-148° sous une pression de 2 m/m.

Rendement : 47%.

Après quelques temps de repos il y a prise en masse.

Recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à point de fusion constant cet hydrocarbure fond à 62°.

hydrocarbures de départ	produits de la réaction	F	R%
diméthyl-2.9 hexahydro- 1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 diméthyl-2.9 phénanthrène	55°	61,75
diméthyl-3.9 hexahydro- 1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 diméthyl-3.9 phénanthrène	62°	47
triméthyl-2.6.9 hexahydro- 1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 triméthyl-2.6.9 phénanthrène	65°	76
triméthyl-3.6.9 hexahydro- 1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 triméthyl-3.6.9 phénanthrène	99°	51

hydrocarbures de départ	produits de la réaction	F	R%
tétraméthyl-2.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 tétraméthyl- 2.5.8.9 phénanthrène	90	26,6
tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 tétraméthyl- 3.5.8.9 phénanthrène		
pentaméthyl-1.3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10 phénanthrène	 pentaméthyl- 1.3.5.8.9 phénanthrène		

Diméthyl-3.9 phénanthrène

solide, F = 62°.

$C_{16}H_{14}$	-	calculé	trouvé
		C% : 93,21	C% : 90,72
		H% : 6,79	H% : 6,58

Picrate - 1 gr. de diméthyl-3.9 phénanthrène dans 4 cm³ d'alcool absolu et 0,9 gr. d'acide picrique dans 6 cm³ du même alcool sont mélangés à chaud ; il y a prise en masse. Après recristallisation dans l'alcool absolu jusqu'à fusion constante, on obtient des aiguilles jaune orangé qui fondent à 146°.

c) Préparation du triméthyl-2.6.9 phénanthrène

Réactifs : triméthyl-2.6.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10
 phénanthrène : 20 gr.
 soufre en fleur : 8,5 gr.

On recueille à la distillation 15 gr. d'hydrocarbure passant à 190-194° sous 3 m/m. de pression.

Rendement : 76%.

Après une longue attente on remarque que contrairement aux prévisions cet hydrocarbure ne cristallise pas.

Picrate - 1,05 gr. de triméthyl-2.6.9 phénanthrène dans 4 cm³ d'alcool absolu et 1 gr. d'acide picrique dans 6 cm³ du même alcool sont mélangés à chaud. Il y a rapidement prise en masse ; après une longue série de recristallisations dans l'alcool absolu, on obtient des aiguilles orangées à point de fusion constant : 171°.

On transforme alors 15 gr. d'hydrocarbure brut en picrate ; ce dernier se montre composé de deux individualités l'une prédominante de couleur orangée, l'autre en faible quantité de couleur rouge. Après plusieurs recristallisations, on obtient 7 gr. de picrate orangé fondant vers 170°.

On détruit ce picrate par ébullition dans une solution sodique diluée (20 cm³ de soude à 36° Baumé et 200 cm³ d'eau) et on extrait le carbure obtenu avec de l'éther de pétrole. On lave, on sèche et dès que le solvant a été évaporé le phénanthrène cristallise. On le recristallise dans l'alcool méthylique jusqu'à fusion constante, F = 65°.

Triméthyl-2.6.9 phénanthrène

solide, F = 65°.

C ₁₇ H ₁₆	-	calculé	trouvé
		C% : 92,73	C% : 92,71
		H% : 7,27	H% : 7,28.

d) Obtention du triméthyl-3.6.9 phénanthrène

Réactifs : triméthyl-3.6.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10
 phénanthrène : 16 gr.
 soufre en fleur : 6,8 gr.

A la distillation on obtient 8 gr. d'un liquide visqueux passant à 180-183° sous une pression de 2 m/m.

Rendement : 51%.

Comme dans le cas précédent, nous n'avons pu directement obtenir le produit à l'état cristallisé.

Picrate - 1,03 gr. de triméthyl-3.6.9 phénanthrène en solution dans 4 cm³ d'alcool absolu sont mélangés à chaud avec 1 gr. d'acide picrique en solution dans 6 cm³ d'alcool absolu. Après prise en masse, le picrate est essoré et recristallisé dans l'alcool absolu jusqu'à fusion constante. Il se présente sous forme d'aiguilles orangées fondant à 138°.

On convertit en picrate 15 gr. d'hydrocarbure brut et on recristallise jusqu'à point de fusion constant. Au cours de ces recristallisations la couleur du picrate évolue du rouge à l'orangé.

On détruit ce picrate par ébullition dans une solution sodique et on extrait à l'éther de pétrole l'hydrocarbure libéré. Une fois isolé, ce dernier cristallise en petites aiguilles ; recristallisé dans l'alcool méthylique jusqu'à fusion constante il fond à 99°.

Triméthyl-3.6.9 phénanthrène

solide, F = 99°.

$C_{17}H_{16}$ -	calculé	trouvé
	C% : 92,73	C% : 86,13
	H% : 7,27	H% : 7,37

A quelques exceptions près les pourcentages en carbone trouvés lors de la microanalyse des hydrocarbures phénanthréniques sont nettement en dessous de la quantité théorique. Il semble qu'il y ait cokéfaction dans le tube.

Remarque - Les difficultés d'obtention du triméthyl-3.6.9 phénanthrène et du triméthyl-2.6.9 phénanthrène semblent s'expliquer par la présence de plusieurs isomères. Il a été démontré que lors de l'addition du toluène sur les cétones α -éthyléniques cet hydrocarbure se fixe principalement en para par rapport à son groupement méthyle, mais l'obtention de petites quantités d'isomère ne doit pas être exclue.

e) Obtention du tétraméthyl-2.5.8.9 phénanthrène

Réactifs : tétraméthyl-2.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10
 phénanthrène : 15 gr.
 soufre en fleur : 6 gr.

On recueille 4 gr. d'hydrocarbure bouillant à 153-158° sous une pression de 1 m/m.

Rendement : 26,6%.

Après une longue attente ce carbure cristallise, on le recristallise jusqu'à point de fusion constant dans l'alcool ordinaire à 60%. Il se présente sous forme de

petites aiguilles fondant à 90°.

Tétraméthyl-2.5.8.9 phénanthrène

solide, F = 90°.

C₁₈H₁₈ - calculé

trouvé

C% : 92,31

C% : 84,14

H% : 7,69

H% : 7,66.

Avec cet hydrocarbure nous n'avons pas obtenu de picrate.

f) Essai d'obtention du tétraméthyl-3.5.8.9 phénanthrène

Réactifs : tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10
phénanthrène : 20 gr.
soufre en fleur : 8 gr.

On recueille à la distillation 10 gr. d'un produit visqueux qui bout à 170-178° sous 2 m/m.

Picrate - Cet hydrocarbure donne avec de mauvais rendement un picrate rouge qui après recristallisation fond à 115°.

On transforme 9 gr. d'hydrocarbure brut en picrate que l'on recristallise ; en définitive on obtient 1,5 gr. de dérivé cristallisé. On traite par une solution sodique à l'ébullition, on réussit à isoler quelques gouttes visqueuses d'hydrocarbure qui ne cristallisent pas.

g) Essai d'obtention du pentaméthyl-1.3.5.8.9 phénanthrène

Réactifs : pentaméthyl-1.3.5.8.9 hexahydro-1.2.3.4.9.10
phénanthrène : 12 gr.
soufre en fleur : 4,5 gr.

On obtient par distillation 3 gr. d'hydrocarbure bouillant à 160-168° sous 1 m/m.

Nous n'avons pu obtenir ni le picrate ni l'hydrocarbure à l'état cristallisé.

C I N Q U I E M E P A R T I E

- - - - -

ETUDE DE QUELQUES SPECTRESINFRAROUGES

Grâce au concours de M. ORSINI du Laboratoire de Chimie Industrielle, nous avons pu étudier au spectrophotomètre Bekman IR₂ quelques uns des composés nouveaux précédemment synthétisés.

La comparaison des différents spectres nous a permis de faire quelques remarques sur l'isomérisie et la pureté des produits obtenus.

On a opéré sur des solutions à 6% dans le sulfure de carbone, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone suivant les régions spectrales, l'épaisseur de la cuve étant de 0,48 m/m. Les spectres sont les courbes représentatives des variations du pourcentage de transmission $100 I/I_0$ en fonction de la longueur d'onde de la radiation infrarouge (I est la transmission de la solution et I_0 celle du solvant pour la même lumière monochromatique).

Il y a une similitude chez les différents spectres ce qui nous montre que, même pour un produit non cyclisé, la molécule se trouve déjà repliée sur elle-même.

Nous avons étudié quelques (aryl-22 propyl)-2 cyclopentanones et (aryl-22 propyl)-2 cyclohexanones ainsi que les alcools et les hydrocarbures obtenus à partir de ces cétones.

1 - SPECTRES DES (ALLYL-2₂ PROPYL)-2 CYCLOPENTANONES et DÉRIVÉS.

1 - Spectres de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone et dérivés - (Spectres n°1, n°2, n°3)

Ces composés ont plusieurs liaisons C-H et en possèdent les deux vibrations caractéristiques, l'une à $3,4 \mu$ l'autre à $6,9 \mu$. La position de la première bande subit un déplacement hypsochrome, quand on passe de la cétone à l'alcool correspondant, dû à la résonance entre les vibrations de liaisons C-H et C-OH (la liaison C-OH possédant une absorption dans la région $2,8 - 3,2 \mu$). Ces molécules qui possèdent un noyau benzénique ont des vibrations de direction perpendiculaire au plan du noyau dont les longueurs d'onde sont comprises entre 12 et 15μ ; ces résultats sont en accord avec ceux de WHIFTEN (58, 59). Chez la cétone et l'alcool, où le noyau est moins substitué, ces vibrations se situent à $13,25$ et $14,3 \mu$. Chez l'hydrocarbure, où le noyau est orthodisubstitué, il ne devrait pas y avoir, d'après WHIFTEN, d'absorption à $14,3 \mu$, ce qui nous laisse supposer que cette raie d'ailleurs faible est due à la présence d'alcool non déshydraté.

Les vibrations caractéristiques de la liaison C=O sont au nombre de deux (60, 61, 62, 63), l'une à 6μ , l'autre variant de $8,5$ à 9μ ; nous les retrouvons ici à $5,87 \mu$ et à $8,66 \mu$.

Chez l'alcool, la vibration de $5,87 \mu$ perd beaucoup de son intensité, alors que celle de $8,66 \mu$ reste inchangée; une nouvelle raie apparaît à $9,3 - 9,7 \mu$.

2 - Spectres de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone et dérivés - (Spectres n°4, n°5, n°6)

Lors de l'addition du toluène sur l'allyl-2 cyclopentanone trois isomères sont possibles; le groupement méthyle porté par le noyau aromatique se trouve surtout en position para mais sa présence en ortho n'est pas exclue pour une petite partie du produit obtenu.

C'est ce qui explique le grand nombre de raies entre 12 et 15 μ , cette région comportant en effet les vibrations des noyaux aromatiques substitués.

Chez l'alcool et la cétone, les raies à 13,7 μ et 12,25 μ sont celles que l'on trouve pour le paracymène (64) dont la structure constitue une partie de l'édifice. On remarque enfin que chez l'alcool, on retrouve la bande de 9,2 - 9,5 μ .

3 - Spectres de la (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone et de ses dérivés - (Spectres n°7, n°8, n°9)

Les constatations de WHIFTEN et THOMSON se vérifient chez la cétone et l'alcool où le noyau aromatique trisubstitué présente une absorption intense à 12,4 μ et aucune absorption au delà de 13,5 μ .

La cétone et l'alcool présentent les vibrations habituelles.

Remarque - Si l'on compare les spectres des trois hydrocarbures (n°3, n°6, n°9) on voit qu'il y a analogie sauf pour la région 12-15 μ où sont situées les vibrations des substitutions du noyau aromatique. Les longueurs d'onde de ces vibrations varient avec le nombre et la position des substitutions sur le noyau.

B - SPECTRES DES (ARYL-2₂ PROPYL)-2 CYCLOHEXANONES ET DE LEURS DERIVÉS-

1 - Spectres de la (phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone et de ses dérivés - (Spectres n°10, n°11, n°12)

Dans cette nouvelle famille de composés, les vibrations des liaisons C-H sont situées à 3,5 et 6,9 μ .

Les raies cétoniques sont ici à 5,97 μ et 8,9 μ ; avec la réduction de ces cétones en alcool les deux raies disparaissent, mais la nouvelle raie caractérisant C-OH apparaît à 9,6 μ .

Le diméthyl-2.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène se distingue du méthyl-8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane car il ne possède pas de raie à $7,6\mu$.

2 - Spectres de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone et de ses dérivés - (Spectres n°I3, n°I4, n°I5)

Les raies caractéristiques des fonctions cétone et alcool se trouvent en place.

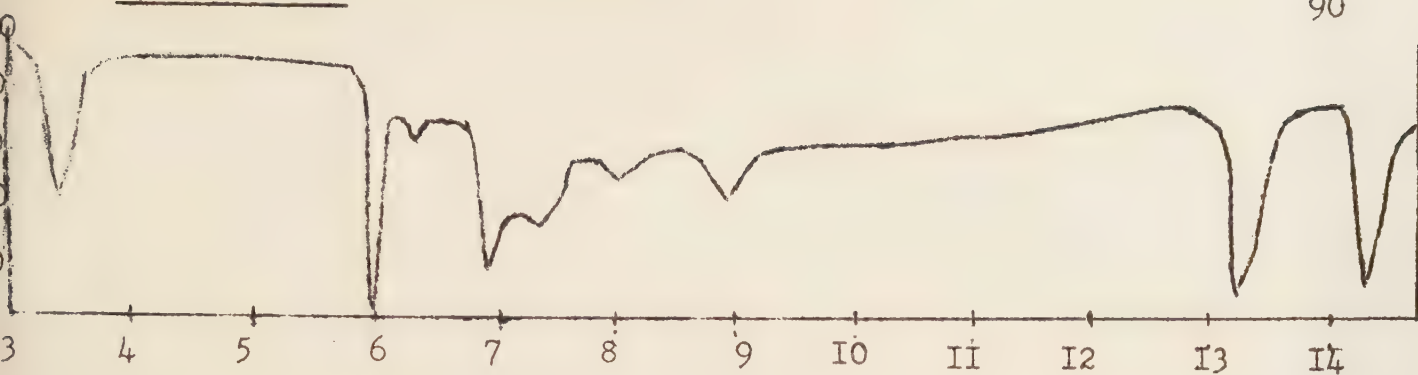
Dans cette série de spectres; on retrouve entre I2 et I5 μ les mêmes nombreuses raies que dans la série de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone ; leur présence est attribuée à l'existence d'isomères de position.

3 - Spectres de la (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone et de ses dérivés- (Spectres n°I6, n°I7, n°I8)

Les raies caractéristiques occupent toujours leur emplacement normal. La région entre I2 et I5 μ est semblable chez le tétraméthyl-2.5.8.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène à celle du triméthyl-4.7.8 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane dans les mêmes longueurs d'onde.

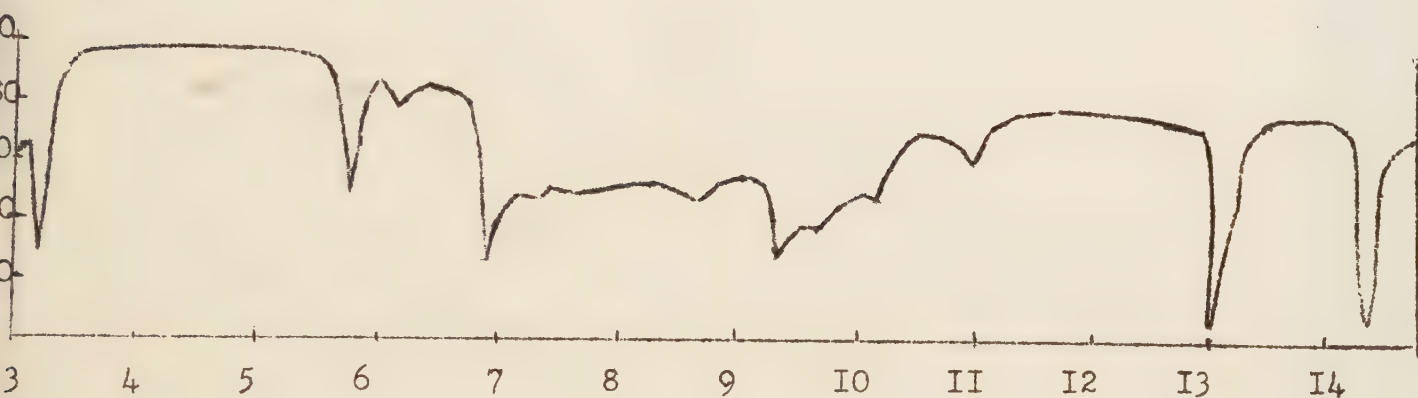
Spectre N° I

90



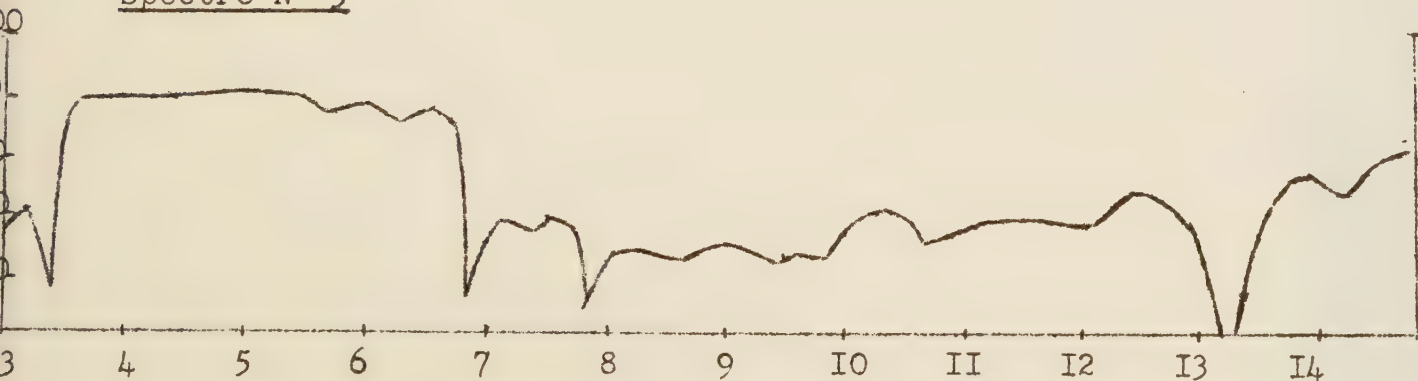
Spectre de la (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Spectre N° 2



Spectre du (phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol

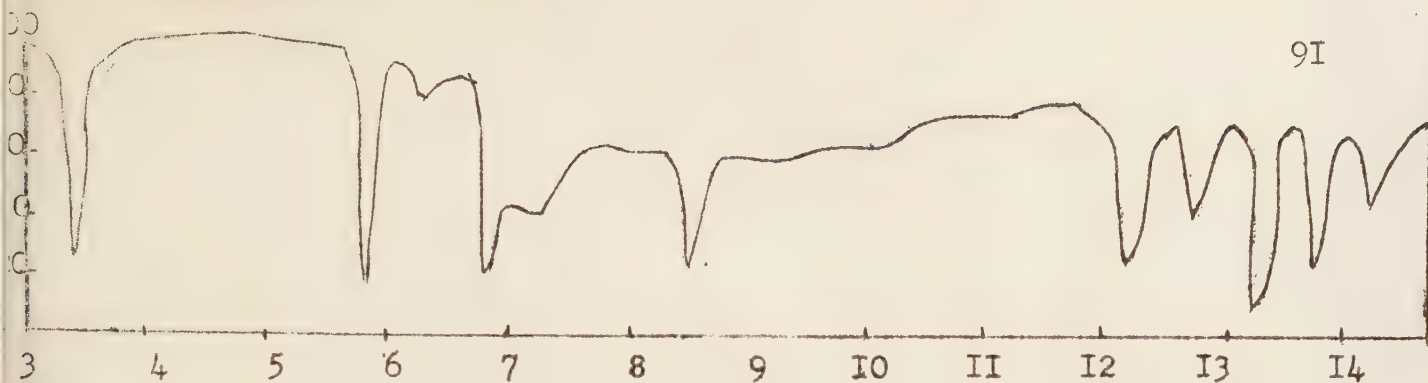
Spectre N° 3



Spectre du méthyl-9 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

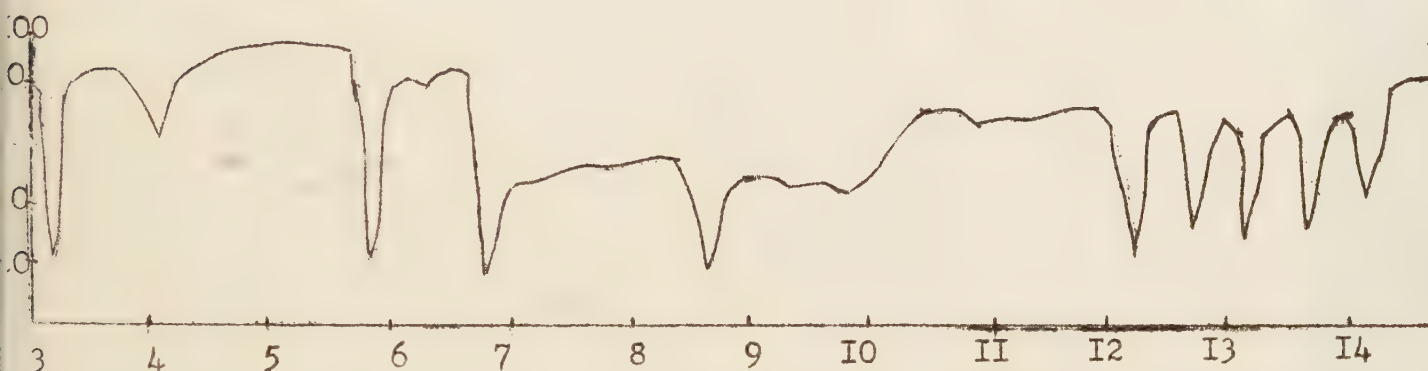
unités : en abscisse : longueurs d'onde exprimées en microns
en ordonnée : pourcents de transmission

Spectre N° 4



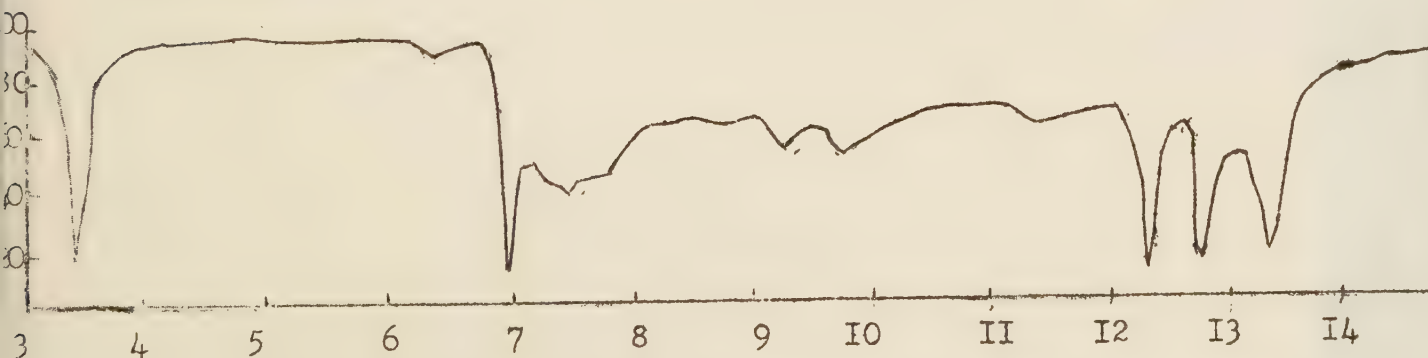
Spectre de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanone

Spectre N° 5



Spectre du (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol

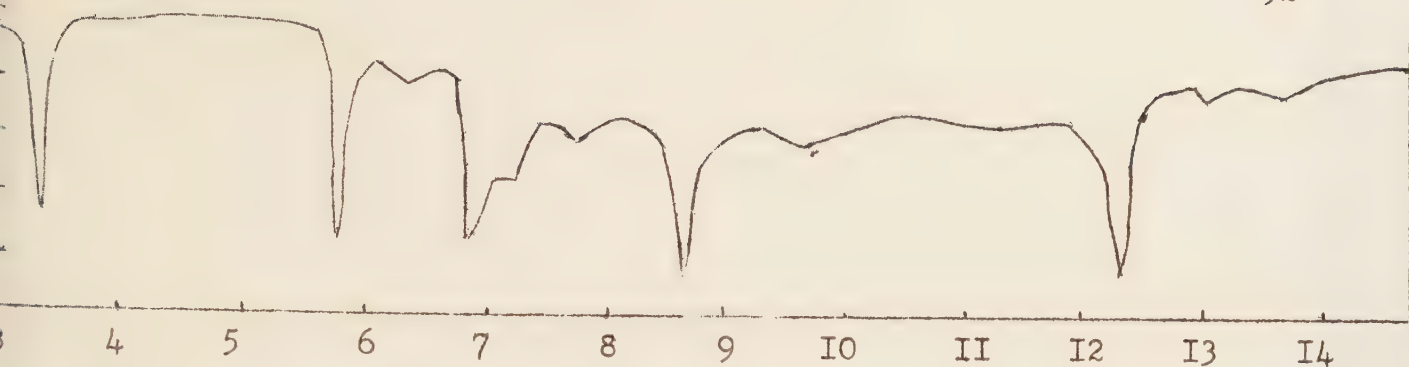
Spectre N° 6



Spectre du diméthyl-5,9 tétrahydro-8,9,10,11 benzindane

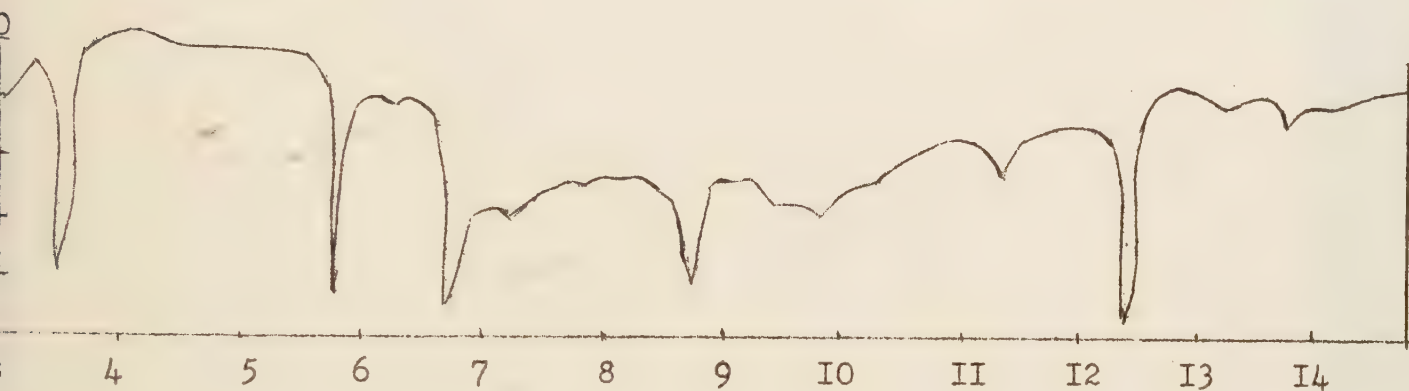
Spectre N° 7

92



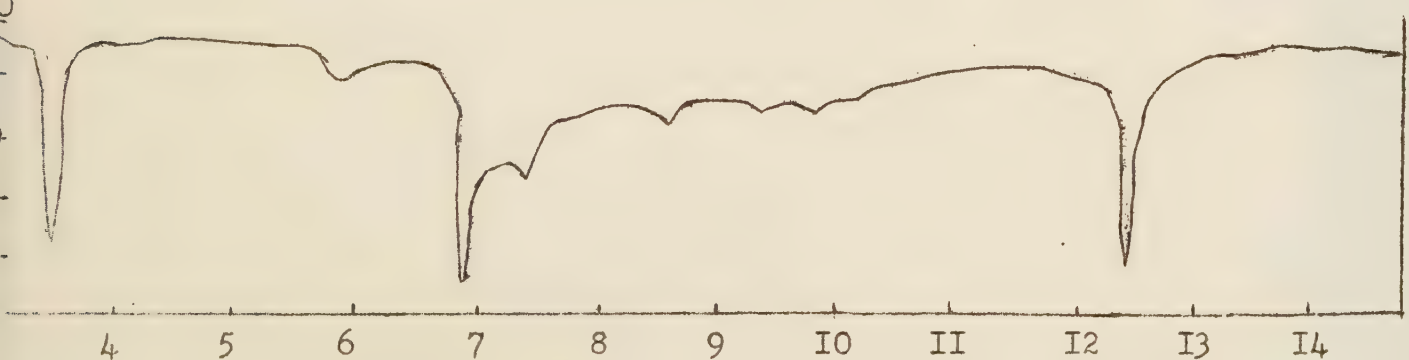
Spectre de la (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2
cyclopentanone

Spectre N° 8



Spectre du (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 cyclopentanol

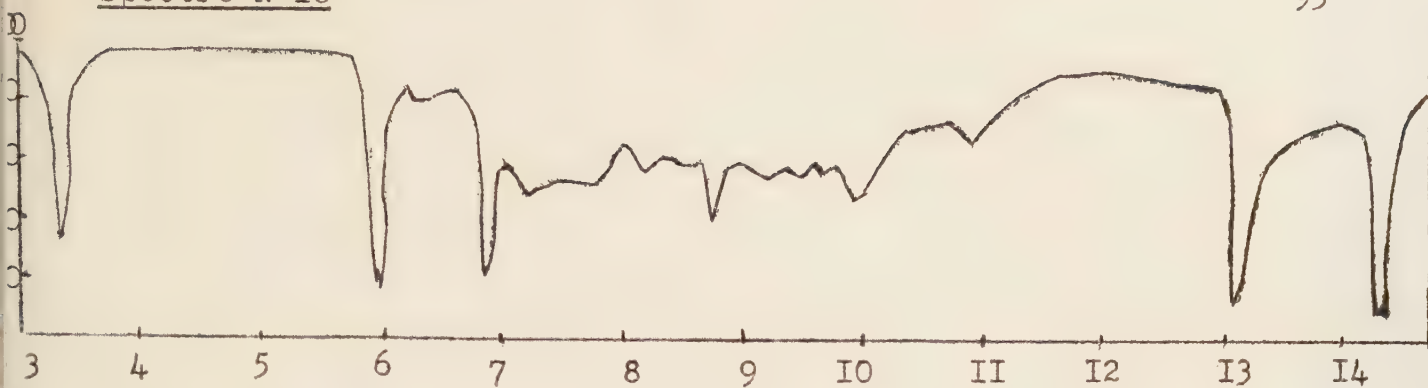
Spectre N° 9



Spectre du triméthyl-4.7.9 tétrahydro-8.9.10.11 benzindane

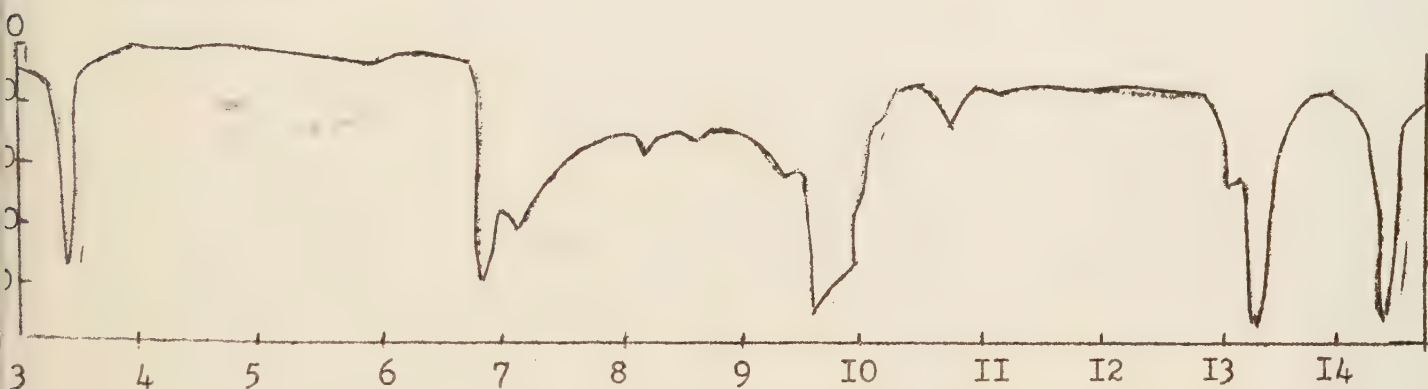
Spectre N°10

93



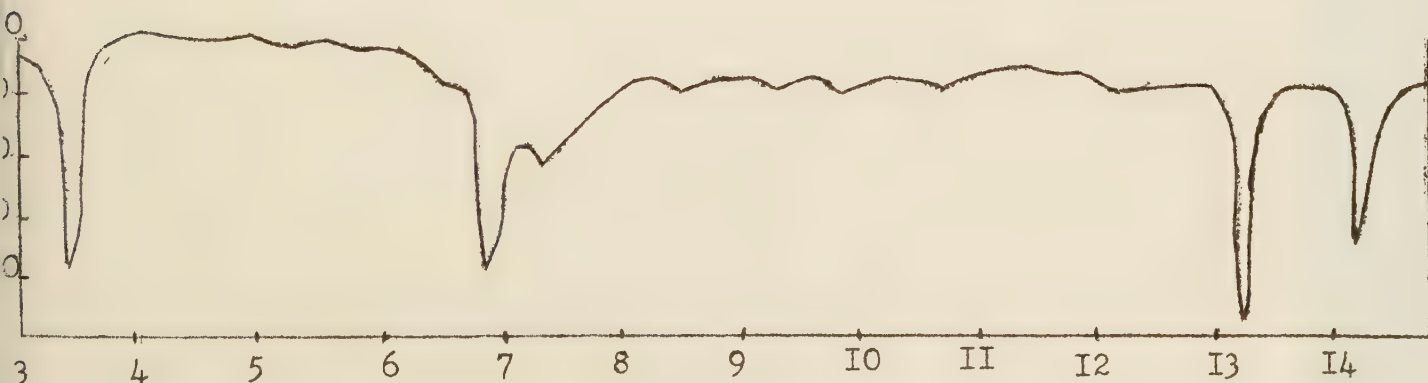
Spectre de la (phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

Spectre N°11

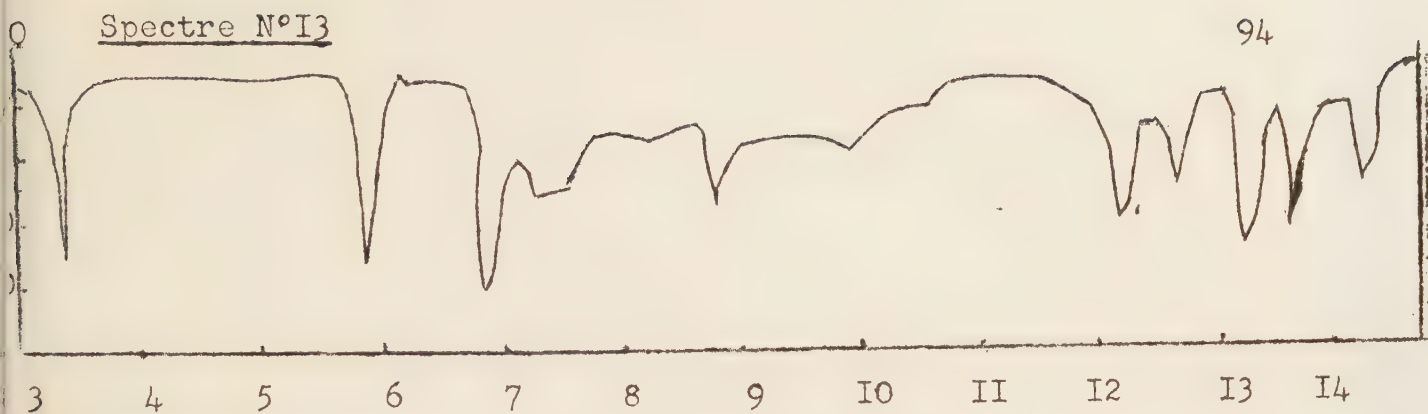


Spectre du (phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol

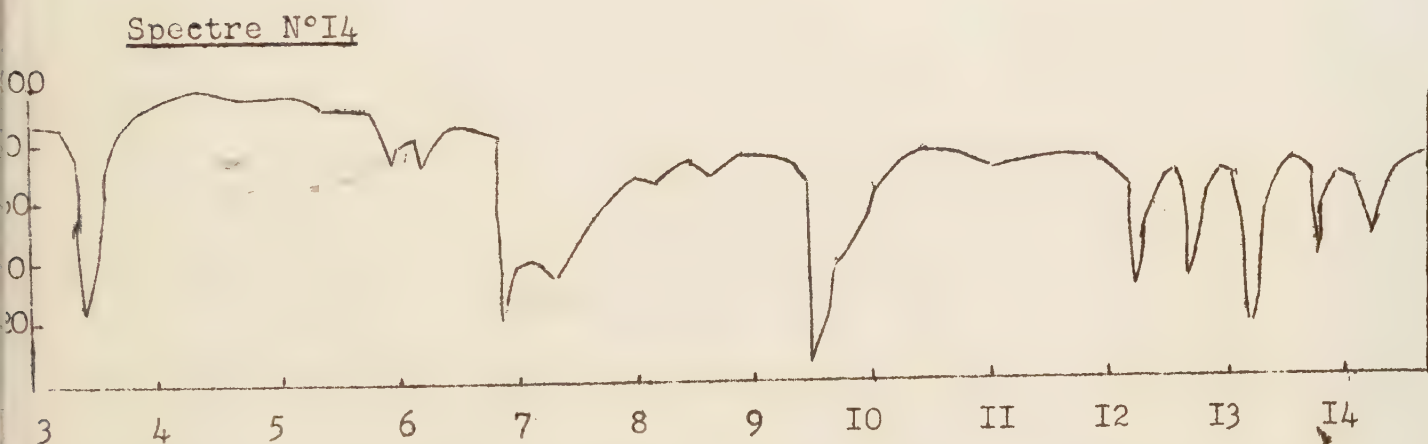
Spectre N°12



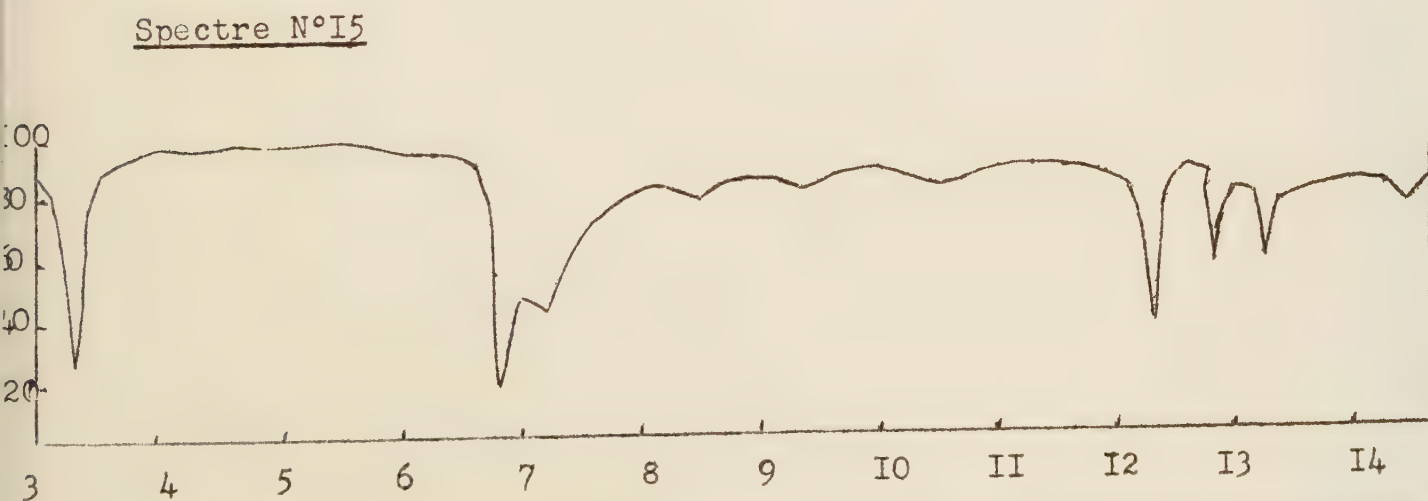
Spectre du diméthyl-2.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène



Spectre de la (méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

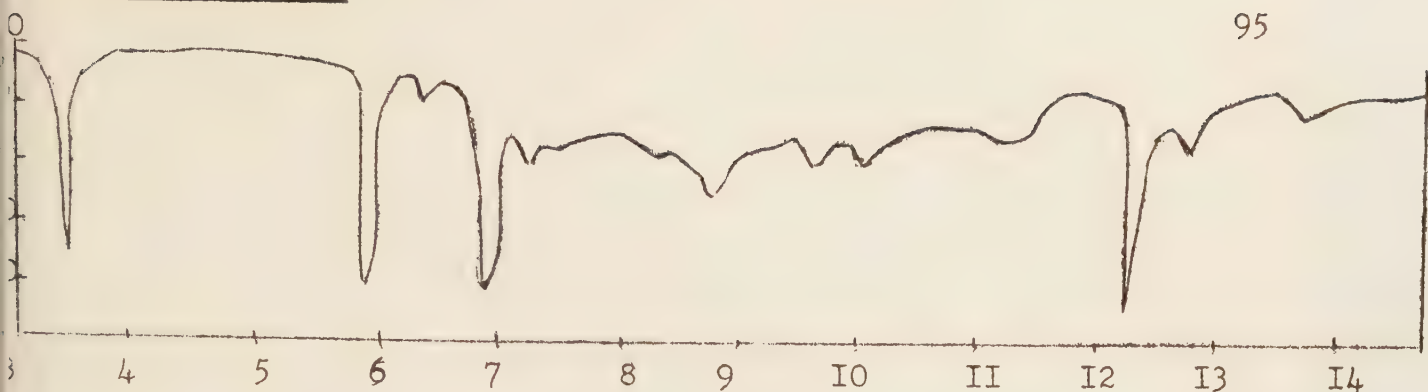


Spectre du méthyl-4' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol



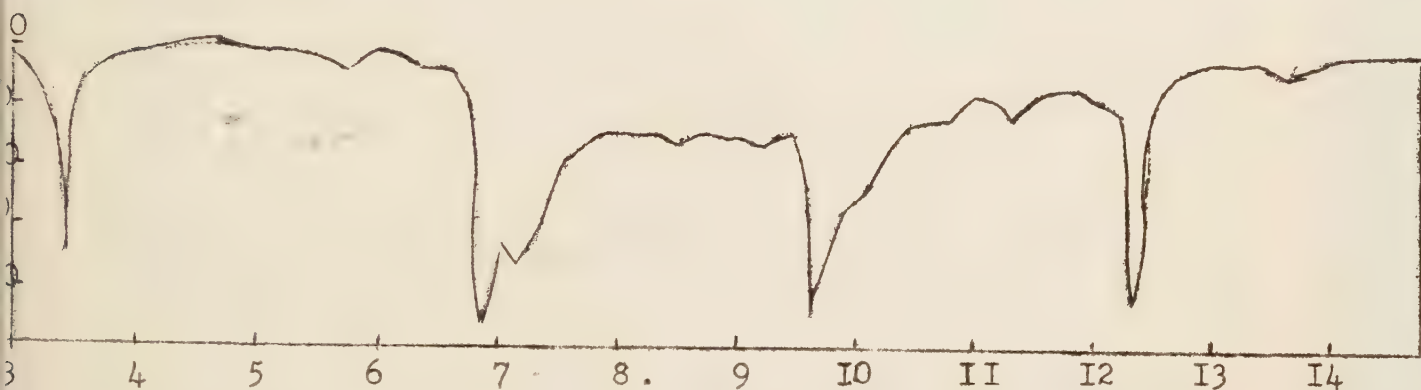
Spectre du triméthyl-2.6.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

Spectre N°I6



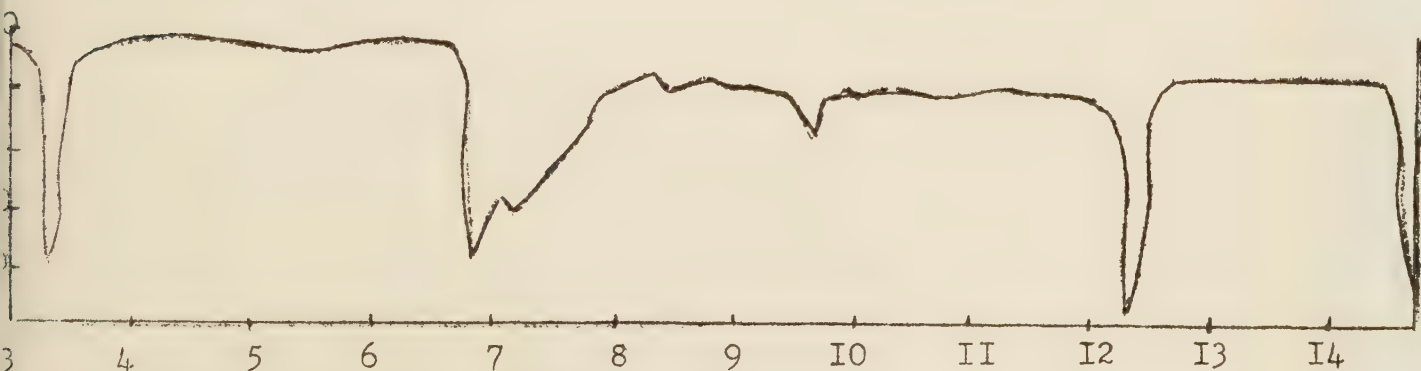
Spectre de la (diméthyl-2'.5'phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone

Spectre N°I7



Spectre du (diméthyl-2'.5' phényl-2₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol

Spectre N°I8



Spectre du tétraméthyl-2.5.8.9 octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans ce travail, dont le but a été d'établir une nouvelle méthode de synthèse des hydrocarbures polycycliques, nous avons mis en relief les points suivants :

1) Il est possible de préparer avec de bons rendements les orthoallylcyclohexanones et l'orthoallyl-subérone par la méthode de Haller (action du bromure d'allyle sur la cétone sodée) à condition de disposer d'une colonne puissante pour rectifier les produits de la réaction.

2) L'allyl-2 cyclopentanone, dont la synthèse doit être indirecte, est difficile à obtenir ; d'autre part l'allylation du camphre s'effectue avec des rendements médiocres.

3) Le chlorure d'aluminium permet de fixer les hydrocarbures aromatiques sur les ortho-allylcyclanones. Il faut utiliser environ 1,2 moles de catalyseur pour 1 mole de cétone traitée. Cependant l'addition des hydrocarbures aromatiques sur l'allyl-2 subérone ne s'effectue qu'avec de mauvais rendements.

4) Le groupement aryle se fixe, lors de l'addition, sur le carbone oléfinique situé en δ de la fonction cétone.

5) Dans le cas du toluène l'atome d'hydrogène situé en para n'est pas seul à entrer en jeu, car nous avons remarqué la présence d'une petite quantité d'autres isomères.

6) Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones sont facilement réduites en alcools par le sodium et l'eau puis cyclisées au moyen de l'anhydride phosphorique en hydrocarbures polycycliques correspondants.

7) Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclohexanones traitées par l'acide bromhydrique aqueux en milieu acétique sont cyclisées en hexahydrophénanthrènes.

8) La présence de groupements méthyles sur les noyaux cyclaniques et aromatiques rend, sans doute en raison de la variation des solubilités, la réaction précédente moins complète.

9) Les (aryl-2₂ propyl)-2 cyclopentanones traitées par l'acide bromhydrique ne subissent pas la cyclodéshydratation mais se condensent sur elles-mêmes. Les (aryl-2₂ propyl)-3 camphres ne subissent, au cours de cette réaction, aucune transformation.

10) Les hexahydrophénanthrènes, plus facilement que les octahydrophénanthrènes, peuvent être déshydrogénés par le soufre en phénanthrènes correspondants. Cette opération est d'autant plus facile que les substituants méthyles portés par l'édifice sont moins nombreux.

11) Nous avons pu accéder ainsi à 4 phénanthrènes jusqu'alors inconnus et à un cinquième préparé par HAWORTH au moyen d'une méthode totalement différente.

12) Nous avons enfin établi les spectres infrarouges de quelques uns des produits nouvellement synthétisés.

La condensation des ortho-allylcyclanones avec les hydrocarbures aromatiques apparaît comme une méthode générale de synthèse des (aryl-2₂ propyl)-2 cyclanones. Elle permet en outre d'obtenir des hydrocarbures polycycliques polysubstitués dans des positions, qui jusqu'ici, ont été inaccessibles par les voies habituelles.

Cette étude nous a conduit à préciser la préparation de plusieurs composés, incomplètement décrits dans la littérature, et à synthétiser un certain nombre de corps nouveaux dont nous publions une liste ci-après.

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX

Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	d_4^t
<u>I - Hydrocarbures et dérivés cristallisés</u>					
Méthyl-8 tétrahydro- 8.9.10.11 benzindane	$C_{14}H_{18}$	147°/23		1,5427/18°	0,985/18°
Diméthyl-5.8 tétrahydro 8.9.10.11 benzindane	$C_{15}H_{20}$	150°/11		1,5430/24°	0,982/24°
Triméthyl-4.7.8 tétrahydro 8.9.10.11 benzindane	$C_{16}H_{22}$	128°/5		1,5505/24°	0,994/24°
Diméthyl-2.9 octahydro- 1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	$C_{16}H_{22}$	144°/6		1,5328/18°	0,962/18°
Triméthyl-2.6.9 octahydro- 1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	$C_{17}H_{24}$	158°/7		1,5354/18°	0,964/18°
Tétraméthyl-2.5.8.9 octahydro 1.2.3.4.9.10.11.12 phénanthrène	$C_{18}H_{26}$	155°/4		1,5400/19°5	
Diméthyl-4.9 endoisopropylène- 1.4 octahydro-1.2.3.4.9.10. 11.12 phénanthrène	$C_{19}H_{26}$	166°/7		1,5390/23°	0,998/23°
Triméthyl-4.6.9 endoisopropylène- 1.4 octahydro-1.2.3.4.9. 10.11.12 phénanthrène	$C_{20}H_{28}$	175°/5		1,5410/17°3	

Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
Diméthyl-2.9 hexahydro- I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{16}H_{20}$	157°6		I, 5680/18°	I, 003/18°
Diméthyl-3.9 hexahydro- I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{16}H_{20}$	165°/11		I, 5573/22°5	
Triméthyl-2.6.9 hexahydro- I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{17}H_{22}$	169°/6, 5		I, 5632/18°	
Triméthyl-3.6.9 hexahydro- I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{17}H_{22}$	181°/13		I, 5590/22°5	
Tétraméthyl-2.5.8.9. hexahydro -I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{18}H_{24}$	163°/2, 5		I, 5407/19°5	
Tétraméthyl-3.5.8.9 hexahydro- I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{18}H_{24}$	152°/1		I, 5370/22°5	
Pentaméthyl-I.3.5.8.9 hexahydro I.2.3.4.9.10 phénanthrène	$C_{19}H_{26}$	150°/1		I, 5279/22°5	
Diméthyl-3.9 phénanthrène	$C_{16}H_{14}$		62°		
Diméthyl-3.9 phénanthrène, picrate	$C_{22}H_{17}O_7N_3$		146°		
Triméthyl-2.6.9 phénanthrène	$C_{17}H_{16}$		65°		
Triméthyl-2.6.9 phénanthrène, picrate	$C_{23}H_{19}O_7N_3$		171°		

Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
Triméthyl-3.6.9 phénanthrène	$C_{17}H_{16}$		99°		
Triméthyl-3.6.9 phénanthrène, picrate	$C_{23}H_{19}O_7N_3$ $C_{18}H_{18}$		138° 90°		
Tétraméthyl-2.5.8.9 phénanthrène					
Tétraméthyl-3.5.8.9 phénanthrène, pic rate	$C_{24}H_{21}O_7N_3$		115°		
II- <u>Alcools et dérivés</u> <u>cristallisés</u>					
Allyl-2 cyclopentanol	$C_8H_{13}O$	79°/13		1,4700/17°5	0,930/17°5
Allyl-2 cyclopentanol, phényl- uréthane	$C_{15}H_{18}O_2N$		54°		
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopen- tanol	$C_{14}H_{20}O$	163°/11		1,5274/22°5	1,005/22°5
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanol	$C_{15}H_{22}O$	182°/15		1,5288/17°	1,000/17°5
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanol	$C_{16}H_{24}O$	156°/5		1,5310/24°	0,998/24°
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	$C_{16}H_{24}O$	174°/10		1,5228/18°	

Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ Propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanol	C ₁₇ H ₂₆ O	176°/8		1,5255/18°	
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)- -2 méthyl-4 cyclohexanol	C ₁₈ H ₂₈ O C ₁₉ H ₂₈ O	180°/5 175°/6		1,5246/20° 1,5255/22°7	0,991/22°7
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-3 bornéol	C ₂₀ H ₃₀ O	171°/4		1,5293/17°1	
III- <u>Cétones et dérivés</u> <u>cristallisés</u>					
Allyl-2 cyclopentanone, semi- carbazon	C ₉ H ₁₅ ON ₃		190°		
Allyl-2 méthyl-4 cyclohexanone semicarbazone	C ₁₁ H ₁₉ ON ₃		179°		
Allyl-2 méthyl-5 cyclohexanone semicarbazone	C ₁₁ H ₁₉ ON ₃		132°		
Allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexa- none	C ₁₁ H ₁₈ O	96°/13		1,4638/22°5	0,905/22°5
Allyl-2 diméthyl-3.5 cyclohexa- none, semicarbazone	C ₁₂ H ₂₁ ON ₃		142°		
Allyl-2 subérone	C ₁₀ H ₁₆ O	103°/18		1,4724/22°5	0,928/22°5

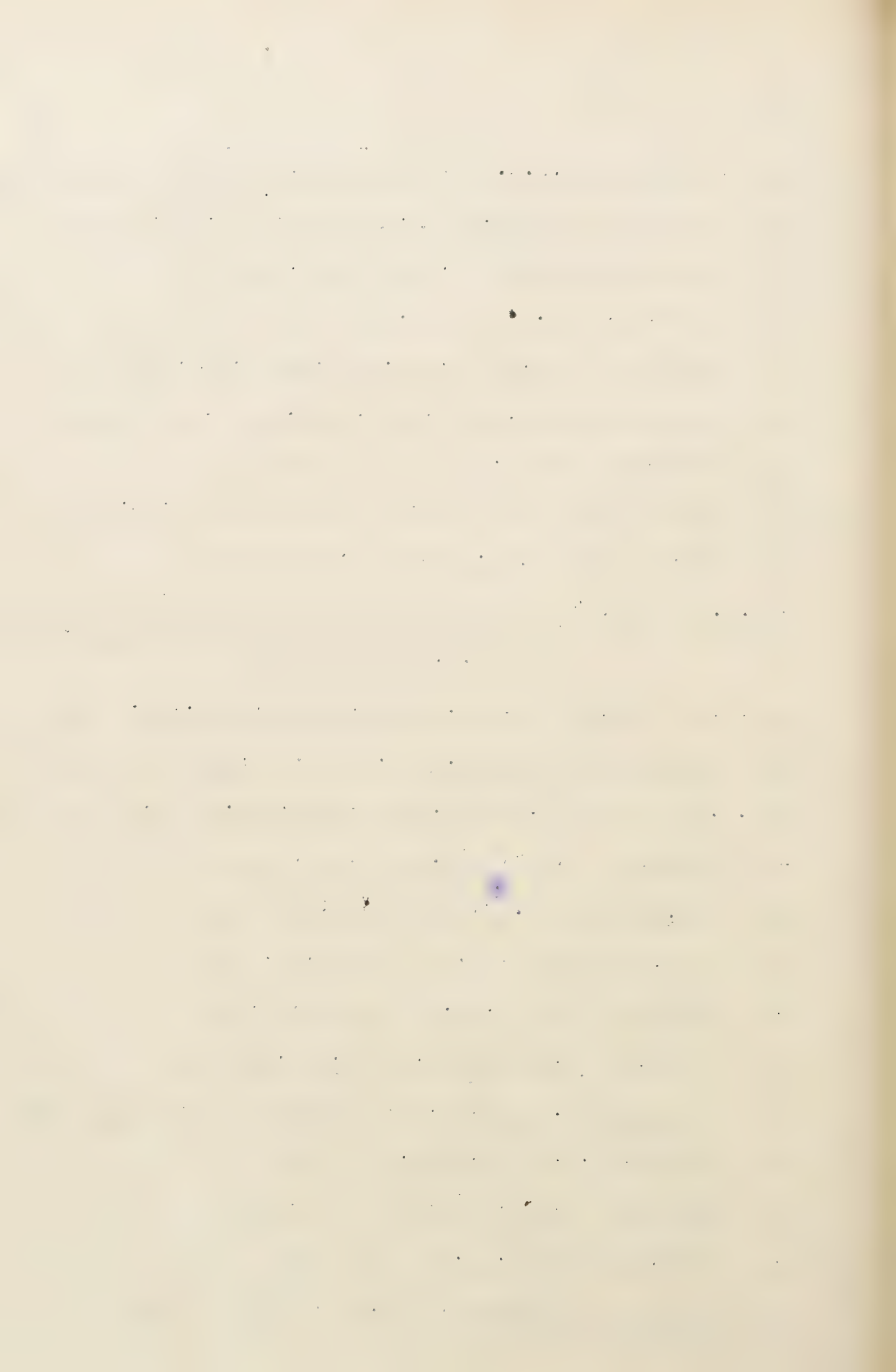
Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
Allyl-2 subérone, semicarbazone	$C_{11}H_{19}ON_3$		14,5°		
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone	$C_{14}H_{18}O$	165°/15		1,5218/22°5	1,007/22°5
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone, semicarbazone	$C_{15}H_{21}ON_3$		188°		
(Méthyl-1-1' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone	$C_{15}H_{20}O$	184°/21		1,5328/18°	1,004/18°
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone, semicarbazone	$C_{16}H_{23}ON_3$		182°		
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone	$C_{16}H_{22}O$	180°/15		1,5283/24°	0,992/24°
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanone, semicarbazone	$C_{17}H_{25}ON_3$		239°		
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	$C_{16}H_{22}O$	155°/7		1,5179/18°	0,986/18°
(Phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone, semicarbazone	$C_{17}H_{25}ON_3$		194°		
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	$C_{17}H_{24}O$	169°/7		1,5218/18°	0,981/18°
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	$C_{18}H_{26}O$	191°/6		1,5221/20°	
(Isopropyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-4 cyclohexanone	$C_{19}H_{28}O$	230°/6		1,5140/19°	

Noms des composés	Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
Phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	C ₁₆ H ₂₂ O	169°/11		I, 5162/22°5	0, 983/22°5
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 méthyl-5 cyclohexanone	C ₁₇ H ₂₄ O	188°/12		I, 5238/22°5	0, 989/22°5
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ propyl)- 2 méthyl-5 cyclohexanone	C ₁₈ H ₂₆ O	160°/2		I, 5370/22°5	
(Diméthyl-2'.5' phényl-2 ₂ pro- pyl)-2 diméthyl-3.5. cyclohe- xanone	C ₁₉ H ₂₈ O C ₁₉ H ₂₆ O	145°/1 168°/6		I, 5138/22°5 I, 5220/22°5	I, 001/22°5
(Phényl-2 ₂ propyl)-3 camphre	C ₂₀ H ₂₈ O	163°/3		I, 5250/17°	
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-3 camphre	C ₁₆ H ₂₂ O	185°/18		I, 5199/22°5	0, 985/22°5
(Phényl-2 propyl)-2 subérone	C ₁₇ H ₂₄ O	189°/13		I, 5211/22°5	
(Méthyl-4' phényl-2 ₂ propyl)-2 subérone					
IV - <u>DIVERS</u>					
Acide α-allyladipique	C ₉ H ₁₃ O ₄		65°		
Cyanhydrine de l'allyl-2 cyclopentanone	C ₉ H ₁₃ ON	130°/12		I, 4762/17°	I, 002/17°

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - BERTHOUX, thèse Dr. d'Université Lyon- 1951, p.50
- 2 - HALLER et CORNUBERT, C.R. 1914, 158, 1616
- 3 - VAVON et CONIA, C.R. 1946, 223, 157
- 4 - STAUDINGER et RUZICKA, Helvetica Chem.Acta 1924, 7, 406
- 5 - BOUVEAULT et LOCQUIN, Bull.Soc.Chim. 1908, 3, 440
- 6 - WEIZMANN, J.Org.Chem. 1950, 15, 918
- 7 - VAVON et HOREAU, Bull.Soc.Chim.1934, 1, 1704
- 8 - COLONGE et LAGIER, Bull.Soc.Chim.1949, 16, 15
- 9 - VAVON et FLURER, Bull.Soc.Chim. 1929, 45, 754
- 10 - COLONGE et LAGIER, Bull.Soc.Chim. 1949, 16, 24
- 11 - R.CORNUBERT, C.R. 1914, 158, 1900
- 12 - CORNUBERT, HUMEAU, Le BIHAN et MAUREL, Bull.Soc.Chim.
1931, 49, 1260
- 13 - PEZOLD et SHRINER, J.Am.Chem.Soc.1932, 54, 4707
- 14 - ORGANIC SYNTHESSES, 1948, 28, 8
- 15 - ZELINSKY, Ber. 1897, 30, 1532
- 16 - KAZIZ, Bull.Soc.Chim. 1953, p.40
- 17 - HALLER, C.R. 1903, 136, 791
- 18 - HALLER et LOUVRIER, Ann. de Chim. 1918, 2, 189

- 19 - I.G. FARBEN IND.A.G. (M. BOCKMÜHL G. EHRHART inventors)
Ger. 1936
- 20 - PAUL et TCHELITCHEFF, Bull.Soc.Chim. 1948, 15, III
- 21 - GODCHOT et CAUQUIL, C.R. 1929, 188, 794
- 22 - I. VOGEL, J.Chem.Soc. 1928, 2010
- 23 - COLONGE et PICHAT, Bull.Soc.Chim. 1949, 16, 853
- 24 - COLONGE et COLLOMB, Bull. Soc.Chim. 1951, 18, 285
- 25 - DOMENECH, Thèse Ing.Dr.Lyon 1952, p.7
- 26 - BHATTACHARRYA et MUKHERJI, Expériencia-1951, 7, 372
- 27 - PICHAT, Thèse Ing.Dr.Lyon 1948, p.64
- 28 - C.A. THOMAS, "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry" Rheinhold publishing Corp.
1941, N.Y. 33 et 103
- 29 - C.A. THOMAS, "Anhy. Al. Chlor.in Org.Chem., p.57
- 30 - LIEBERMANN et HARTMANN, Ber. 1892, 25, 960 et 2124
- 31 - J.H. SIMONS et S. ARCHER, J.Am.Chem.Soc. 1939, 61, 1521
- 32 - MONTEILS, Bull.Soc.Chim. 1951, 19, 637
- 33 - PICHAT, Thèse Ing.Dr. Lyon 1948, p.44
- 34 - COLLOMB, Thèse Ing.Dr. Lyon 1951, p.54
- 35 - DOMENECH, Thèse Ing.Dr. Lyon 1952, p.9
- 36 - H. PRINS, Chem.Weekblad, 1927, 24, 615
- 37 - H. ADKINS et G. HAGER, J.Am.Chem.Soc. 1949, 71, 2965
- 38 - TRUFFAULT, C.R. 1936, 202, 1286
- 39 - MONTEILS, Bull.Soc.Chim. 1951, 19, 637
- 40 - COLLOMB, Thèse Ing.Dr. Lyon 1951, p.41
- 41 - BARDHAN et SENGUPTA, J.Chem.Soc. 1932, 2520



- 42 - BOGERT et DAVIDSON, J.Am.Chem.Soc.1934, 56, 185 et
248- 1935, 57, 151
- 43 - PICHAT, Thèse Ing.Dr. Lyon 1948
- 44 - COLONGE et GARNIER, Bull.Soc.Chim. 1948, 15, 436
- 45 - COOK, J.Chem.Soc. 1939, 168
- 46 - BARDHAN et SENGUPTA, J.Chem.Soc. 1932, 2520
- 47 - PERLMANN, DAVIDSON et BOGERT, J.Org.Chem 1936, I, 288
- 48 - COLLOMB, Thèse Ing.Dr. Lyon 1951, p.40
- 49 - BRADSHAW, Chemical Reviews 1946, 38, 447
- 50 - PICHAT, Thèse Ing.Dr. Lyon 1948
- 51 - COLONGE et WEINSTEIN, Bull.Soc.Chim.1951, 18, 961
- 52 - COLONGE et SIBEUD, C.R. 1951, 232, 845
- 53 - COLONGE et COLLOMB, Bull.Soc.Chim. 1951, 18, 285
- 54 - BRADSHAW et VINGIELLO, J.Am.Chem.^{/Soc.}1949, 71, 1434
- 55 - VINGIELLO et VAN HOOT, J.Am.Chem.Soc.1951, 73, 5070
- 56 - COOK et HEWETT, J.Chem.Soc. 1933, 1098
- 57 - HAWORTH, MALVIN et SHELDRIK, J.Chem.Soc. 1934, 454
- 58 - WHITTEN, Thèse Oxford 1946
- 59 - THOMSON et ORR, J.Chem.Soc. 1950, 214 et 218
- 60 - JOSIEN et FUSON, Bull.Soc.Chim.1952, 19, 389
- 61 - HADZI et SHEPPARD, J.Am.Chem.Soc.1951, 73, 5460
- 62 - FLETT, J.Chem.Soc. 1948, 1441
- 63 - JOSIEN et FUSON, J.Am.Chem.Soc. 1951, 73, 478
- 64 - Spectre N° 191 du "Bureau of Standard".

TABLE DES MATIERES

-=-=-=-=-

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	I
<u>Première partie - PREPARATION DE QUELQUES ORTHO- ALLYLCYCLANONES</u>	3
A - <u>Préparation de l'allyl-2 cyclopentanone</u>	4
1- Préparation de la carbéthoxy-2 cyclopentanone....	4
2- Préparation de la carbéthoxy-2 allyl-2 cyclo- pentanone	5
3- Préparation de l'allyl-2 cyclopentanone.....	6
<u>Dérivés de l'allyl-2 cyclopentanone</u>	8
1- Préparation de la semicarbazone de l'allyl-2 cyclopentanone	8
2- Préparation de l'allyl-2 cyclopentanol.....	9
3- Préparation du propyl-2 cyclopentanol	10
4- Préparation de la cyanhydrine de l'allyl-2 cydo- pentanone	10
B - <u>Préparation de l'allyl-2 méthyl-4 cyclo- hexanone</u>	11
1- Préparation de la méthyl-4 cyclohexanone.....	11
2- Alkylation de la méthyl-4 cyclohexanone.....	12
C - <u>Préparation de l'allyl-2 méthyl-5 cyclo- hexanone</u>	13
1- Préparation de la méthyl-3 cyclohexanone.....	13
2- Alkylation de la méthyl-3 cyclohexanone.....	14
D - <u>Préparation de l'allyl-2 diméthyl-3.5 cyclo- hexanone</u>	15
1- Préparation de la diméthyl-3.5 cyclohexanone.....	15
2- Alkylation de la diméthyl-3.5 cyclohexanone.....	15

E - <u>Préparation de l'allyl-3 camphre</u>	I7
1- Préparation du phénylsodium.....	I7
2- Allylation du camphre	I7
F - <u>Préparation de l'allyl-2 subérone</u>	I8
1- Préparation de la subérone	I9
2- Allylation de la subérone.....	I9
 <u>Deuxième partie - CONDENSATION DES ORTHO-ALLYLCYCLANONES SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES</u> 20	
A - <u>Bibliographie</u>	20
B - <u>Partie théorique</u>	2I
1- Mécanisme de la réaction.....	2I
2- Orientation du groupement aryle.....	23
3- Influence de la structure des réactifs.....	23
4- Produits de la réaction.....	25
C - <u>Partie expérimentale</u>	26
1- Mode opératoire.....	26
2- Condensations avec l'allyl-2 cyclopentanone.....	26
3- Condensations avec l'allyl-2 méthyl-4 cyclohexa- none	30
4- Condensations avec l'allyl-2 méthyl-5 cyclohexa- none	32
5- Condensations avec l'allyl-2 diméthyl-3.5. cyclo- hexanone...	34
6- Condensations avec l'allyl-3 camphre.....	40
7- Condensations avec l'allyl-2 subérone.....	4I
 <u>Troisième partie - CYCLODESHYDRATATION DES (ARYL-2₂ PROPYL)-2 CYCLANONES</u>	
A - <u>Cyclodéshydratation indirecte</u>	45
1- Partie théorique	45
a) Préparation des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclohexanols	45
b) Cyclodéshydratation des alcools.....	46

2- Partie expérimentale	49
a) Préparation des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclanols...	49
1- Mode opératoire	49
2- Réduction des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclo-	
pentanones	49
3- Réduction des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclo-	
hexanones	54
4- Réduction des (aryl-2 ₂ propyl)-3 camphres	55
b) Cyclodéshydratation des arylpropyl)cyclanols	56
1- Mode opératoire.....	56
2- Synthèse de quelques tétrahydrobenzindane	57
3- Synthèse de quelques octahydrophénan-	
thrènes...	59
B - <u>Cyclodéshydratation directe</u>	64
1- Partie théorique.....	64
a) Mécanisme de la réaction	64
b) Influence de la structure des (aryl-2 ₂ propyl)-2	
cyclanones sur la cyclodéshydratation directe.	67
c) Produits de la réaction.....	67
2- Partie expérimentale	68
a) Mode opératoire	68
b) Synthèse de quelques hexahydrophénanthrènes...	68
<u>Quatrième partie - OBTENTION DES HYDROCARBURES</u>	
<u>PHENANTHRENIQUES</u>	75
A - <u>Partie théorique</u>	75
1- Considérations générales	75
2- Produits de la réaction.....	76
B - <u>Partie expérimentale</u>	76
1- Mode opératoire	76
2- Déshydrogénation de quelques octahydrophénanthrènes	77
3- Déshydrogénation des hexahydrophénanthrènes.....	78
<u>Cinquième partie - ETUDE DE QUELQUES SPECTRES INFRA-</u>	
<u>ROUGES</u>	86
A - Spectres des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclopentanones	
et dérivés	87

B - Spectres des (aryl-2 ₂ propyl)-2 cyclohexanones et dérivés	88
CONCLUSIONS GENERALES	96
LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX	98
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	IO4

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

SUR L'INTERVENTION DES IONS CARBONIUMS DANS
LE MECANISME DU CRACKING CATALYTIQUE

Vu :

Les Membres du Jury :

MM. M.PRETTRE

R.PARIS

J.COLONGE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lyon :

R.DOVIN

Vu et permis d'imprimer :

LYON, le 9 Juin 1953

Le Recteur

Président du Conseil de l'Université

A.ALLIX

